# Zur paramagnetischen Elektronenresonanz metallorganischer Sandwich-Verbindungen

Robert Krieger

1972

# Zur paramagnetischen Elektronenresonanz metallorganischer Sandwich-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Robert Krieger

aus

Regensburg

Juni 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 7. 1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München in der Zeit vom Mai 1969 bis Mai 1972 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer danke ich für das Thema und für zahlreiche Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit ermöglichte, bin ich zu Dank verpflichtet, ebenso dem Leibniz Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Verfügung über Rechenzeit.

Inhaltsverzeichnis


| | | |
|---|---|---|
| I. | Einleitung | 1 |
| II. | Erweiterte Hückelrechnungen | 4 |
| III. | Manganocen | 14 |
| | 1. Spin-Bahn-Kopplung | 15 |
| | 2. Spin-Spin-Kopplung | 20 |
| | 3. Hyperfeinstruktur | 22 |
| | 4. Vergleich mit dem Experiment | 23 |
| IV. | Chromocen | 26 |
| V. | Ferrocen | 34 |
| VI. | Cobaltocen | 47 |
| VII. | Zusammenfassung | 56 |
| | Literaturverzeichnis | 59 |
| | Lebenslauf | 62 |

## I. Einleitung

Sandwich-Verbindungen nehmen wegen ihrer ungewöhnlichen Struktur eine Sonderstellung unter den metallorganischen Verbindungen ein. In Ferrocen, $Fe(C_5H_5)_2$, dem bekanntesten Vertreter dieser Gruppe von Verbindungen, ist das Eisenatom zwischen zwei planparallelen Cyclopentadienylringen eingeschlossen (Abb. 1). Die Fünfringe sind dabei gegeneinander um den Winkel $2\pi/10$ verdreht. Die Anordnung der Atome in diesem Molekül entspricht daher der Symmetriegruppe $D_{5d}$. Das Zentralatom ist an die aromatischen Liganden als ein Ganzes gebunden. Man kennt heute Sandwich-Verbindungen der meisten Übergangsmetalle der 3d-, 4d- und 5d-Reihe mit verschiedenen aromatischen $C_nH_n$-Ringen (n=4,5,6,7,8). Von diesen interessieren uns hier nur die Metalldicyclopentadienyle, mit der Summenformel $Me(C_5H_5)_2$, in denen das Metall Me aus der ersten Reihe der Übergangsmetalle ist.

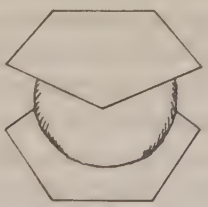


Abb. 1: Molekülstruktur von Ferrocen

Wir wissen aus Suszeptibilitätsmessungen, daß viele Sandwich-Verbindungen paramagnetisch sind. Der Grundzustand bildet ein Spin-Multiplett mit einer Spinentartung (2S+1) in nullter Näherung, wobei S auch größer als 1/2 sein kann. Beispiele sind Vanadocen (S=3/2), Chromocen (S=1), Manganocen (S=5/2) und Nickelocen (S=1). Wegen der achsialen Symmetrie dieser Moleküle kann die Spinentartung des Grundzustandes durch Spin-

Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkungen aufgehoben werden. Eine solche Aufspaltung der magnetischen Spinniveaus eines Zustandes ohne äußeres Magnetfeld bezeichnet man als Nullfeldaufspaltung. Eine Messung der Nullfeldaufspaltung und anderer Parameter, durch die die magnetischen Resonanzeigenschaften eines Moleküls im Grundzustand beschrieben werden, kann eine Information über die Elektronen-Konfiguration in diesem Zustand liefern und in Verbindung mit MO-Rechnungen einen Einblick in die Bindungsverhältnisse eines Moleküls geben.

Die Bindungsverhältnisse in Sandwich-Verbindungen waren häufig Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Verschiedene MO-Rechnungen an Ferrocen führten zu Abweichungen in der Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale [1-4]. Dabei wurden außer den 3d-, 4s- und 4p-Orbitalen des Metalls zunächst nur die aus den $2p_z$-Orbitalen der Kohlenstoffatome zusammengesetzten $\pi$-Orbitale der Cyclopentadienylringe berücksichtigt. Ein Vergleich der Überlappungsintegrale von $\sigma$- und $\pi$-Orbitalen der Ringe mit den Metallorbitalen 3d, 4s und 4p zeigte jedoch deutlich, daß die Vernachlässigung der $\sigma$-Orbitale keineswegs gerechtfertigt ist [5]. Die Bedeutung der $\sigma$-Orbitale für die Bindung konnte auch durch Messungen der NMR-Kontaktverschiebung an den Ringprotonen paramagnetischer Sandwich-Verbindungen nachgewiesen werden [6]. MO-Rechnungen der erweiterten Hückelmethode schließen die Betrachtung von $\sigma$- und $\pi$-Orbitalen ein. Sie lieferten bei den von Prins et al. [7-9] untersuchten Verbindungen Vanadocen und Nickelocen brauchbare Resultate zur Erklärung der magnetischen Resonanzeigenschaften des Grundzustandes. Die aus ESR-Messungen gewonnenen Aussagen über den Orbitalcharakter und die Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale wurden in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der theoretischen Berechnung gefunden.

In dieser Arbeit sollen die magnetischen Resonanzeigenschaften von Manganocen, Chromocen und Cobaltocen im

Grundzustand, sowie von Ferrocen im tiefsten angeregten Triplettzustand untersucht werden. Als experimentelle Daten liegen die Ergebnisse der von Voitländer und Schimitschek [10] an Manganocen und von Nußbaum und Voitländer [11] an Cobaltocen durchgeführten ESR-Messungen vor. Entsprechende Messungen an Chromocen blieben bisher ohne Erfolg [11,12]. Um die Ursachen zu finden, untersuchen wir die Aufspaltung des bahnentarteten Grundzustandes durch das Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt. An Hand des Aufspaltungsbildes diskutieren wir, unter welchen Bedingungen ein ESR-Signal bei Chromocen zu erwarten ist. Ferrocen ist im Grundzustand diamagnetisch. Alle Bemühungen, einen ESR-Übergang im tiefsten angeregten Triplettzustand von Ferrocen zu beobachten, waren bisher ebenfalls erfolglos [13]. Nach den Ergebnissen der von uns durchgeführten MO-Rechnung ist dieser angeregte Triplettzustand bahnentartet. Die Untersuchung der Aufspaltung dieses Zustandes gestaltet sich daher wie im Falle des Grundzustandes von Chromocen. Zusätzliche Schwierigkeiten für die Beobachtbarkeit eines ESR-Signals können sich auch aus der begrenzten Lebensdauer des angeregten Zustandes ergeben [13]. Wir geben daher eine Abschätzung für die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes von Ferrocen und vergleichen diesen Wert mit der Quantenenergie eines möglichen ESR-Überganges.

Die zur Berechnung der Nullfeldaufspaltung und g-Faktoren erforderlichen Wellenfunktionen werden aus einer erweiterten Hückelrechnung - mit selbstkonsistenter Ladung der Atome - gewonnen. Dabei zeigt sich, daß die höchsten besetzten Molekülorbitale überwiegend 3d-Metallcharakter besitzen. Dies gestattet erhebliche Vereinfachungen bei der Berechnung von Matrixelementen der Operatoren der Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkung.

## II. Erweiterte Hückelrechnungen

Die Molekülorbitale und Einelektronenenergien werden mittels einer erweiterten Hückelrechnung gewonnen [14,15]. Die Eigenwertgleichung lautet:

$$(H - S\epsilon)C = 0 .$$

S ist die Matrix der Überlappungsintegrale

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle ,$$

H ist die Matrix des Einelektronen-Hamiltonoperators $H_o$

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H_o | \chi_j \rangle$$

und C ist der Eigenvektor in der Darstellung der Basisfunktionen. Als Basisfunktionen werden die Valenz-Atomorbitale sämtlicher Atome verwendet, d.h. die 3d-, 4s- und 4p-Funktionen des Metalls, die 2s- und 2p-Funktionen des Kohlenstoffatoms und die 1s-Funktion des Wasserstoffatoms. Als Metallorbitale wählen wir Funktionen, wie sie von Richardson et al. [16] angegeben wurden. Dabei entsprechen die 3d- und 4p-Funktionen den Konfigurationen $d^n$ bzw. $d^{n-1}p$ des einfach geladenen Metalls $Me^+$; für die 4s-Funktion steht nur die Funktion des neutralen Atoms zur Verfügung. Die 2s- und 2p-Funktionen des Kohlenstoffs sind einfache Slaterfunktionen. Die Werte für die Orbitalexponenten wurden den Tabellen von Clementi und Raimondi [17] entnommen. Die 1s-Funktion des Wasserstoffatoms ist eine Slaterfunktion mit dem Exponenten 1.

Die Diagonalelemente des Hamiltonoperators werden den negativen Werten der VOIP's (Valenzorbital-Ionisationspotentiale) gleichgesetzt

$$H_{ii} = -C - Bq - Aq^2 ,$$

wobei q die Ladung des Atoms ist.Die Parameter C,B und A sind spektroskopischen Daten entnommen und wurden von Gray et al. [18] angegeben.Für die 3d-Orbitale entsprechen die Werte dieser Parameter der $d^n$-Konfiguration,für die 4s- und 4p-Orbitale der $d^{n-1}s$- bzw. $d^{n-1}p$-Konfiguration.Die Parameter für Kohlenstoff und Wasserstoff sind aus den von Hinze und Jaffé [19] angegebenen VOIP's abgeschätzt [7].Nach der Wolfsberg-Helmholz-Näherung [15] lauten die Nichtdiagonalelemente von $H_o$

$$H_{ij} = k \cdot S_{ij} \cdot \frac{(H_{ii} + H_{jj})}{2} ,$$

mit k=2.

Die Lösung der Eigenwertgleichung erfolgte durch eine modifizierte Version des MO-Programms von Hoffmann [14]. Eingegeben wurden die Atomkoordinaten,die Werte für die Orbitalexponenten der Basisfunktionen und die Ladungen der Atome. Die Atomkoordinaten wurden aus den Atomabständen berechnet, wie sie für Manganocen von Almenningen et al. [20],für Chromocen,Ferrocen und Cobaltocen von Fischer et al. [21-23] angegeben wurden (Tab. 1).

Tab. 1: Atomabstände in $Me(C_5H_5)_2$,(in Å)

| | $Mn(C_5H_5)_2$ | $Cr(C_5H_5)_2$ | $Fe(C_5H_5)_2$ | $Co(C_5H_5)_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Me - C | 2.383 | 2.220 | 2.056 | 2.132 |
| C - C | 1.429 | 1.429 | 1.429 | 1.429 |
| C - H | 1.133 | 1.116 | 1.116 | 1.116 |

Die Ergebnisse der Berechnungen an Manganocen,Chromocen,Ferrocen und Cobaltocen sind in den Tabellen 2 bis 5 enthalten.Für jedes Molekülorbital wird angegeben: die Symmetrie des Orbitals,die Einelektronenenergie $\epsilon$ ,der Koeffi-

Tab. 2: Manganocen

| i | Symm. | $\epsilon_i$(a.E.) | $c_{3d}$ | Orbitaltyp | Anzahl d. Elektr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $e_{2g}$ | 2.713 | 0.061 | $\sigma$ | |
| 2 | $e_{2u}$ | 2.705 | | $\sigma$ | |
| 3 | $a_{2u}$ | 2.571 | | $4p_z$ | |
| 4 | $e_{1g}$ | 1.398 | 0.093 | $\sigma$ | |
| 5 | $e_{1u}$ | 1.397 | | $\sigma$ ,$4p_{x,y}$ | |
| 6 | $e_{2u}$ | 0.844 | | $\sigma$ | |
| 7 | $e_{2g}$ | 0.837 | 0.025 | $\sigma$ | |
| 8 | $a_{1g}$ | 0.778 | 0.104 | $\sigma$ ,4s | |
| 9 | $a_{2u}$ | 0.612 | | $\sigma$ ,$4p_z$ | |
| 10 | $a_{2g}$ | 0.605 | | $\sigma$ | |
| 11 | $a_{1u}$ | 0.605 | | $\sigma$ | |
| 12 | $e_{1u}$ | 0.485 | | $4p_{x,y}$ | |
| 13 | $e_{1g}$ | 0.434 | 0.067 | $\sigma$ | |
| 14 | $a_{1g}$ | 0.430 | 0.280 | 4s | |
| 15 | $e_{1u}$ | 0.082 | | $\sigma$ ,$\pi$ ,$4p_{x,y}$ | |
| 16 | $e_{2g}$ | -0.124 | 0.287 | $\pi$ | |
| 17 | $e_{2u}$ | -0.134 | | $\pi$ | |
| 18 | $e_{1g}$ | -0.247 | 0.933 | 3d | 2 |
| 19 | $a_{1g}$ | -0.299 | 0.987 | 3d | 1 |
| 20 | $e_{2g}$ | -0.309 | 0.967 | 3d | 2 |
| 21 | $e_{1u}$ | -0.388 | | $\pi$,$4p_{x,y}$ | 4 |
| 22 | $e_{1g}$ | -0.389 | 0.391 | $\pi$,$3d^{x,y}$ | 4 |
| 23 | $e_{2g}$ | -0.438 | 0.041 | $\sigma$ | 4 |
| 24 | $e_{2u}$ | -0.438 | | $\sigma$ | 4 |
| 25 | $e_{1u}$ | -0.461 | | $\sigma$ | 4 |
| 26 | $e_{1g}$ | -0.462 | 0.143 | $\sigma$,3d | 4 |
| 27 | $a_{2u}$ | -0.476 | | $\pi$ | 2 |
| 28 | $a_{1g}$ | -0.499 | 0.035 | $\pi$,4s | 2 |
| 29 | $a_{2u}$ | -0.576 | | $\sigma$ | 2 |
| 30 | $a_{1g}$ | -0.580 | 0.044 | $\sigma$ | 2 |
| 31 | $e_{2u}$ | -0.655 | | $\sigma$ | 4 |
| 32 | $e_{2g}$ | -0.657 | 0.023 | $\sigma$ | 4 |
| 33 | $e_{1g}$ | -0.866 | 0.016 | $\sigma$ | 4 |
| 34 | $e_{1u}$ | -0.870 | | $\sigma$ | 4 |
| 35 | $a_{1g}$ | -1.070 | 0.011 | $\sigma$ | 2 |
| 36 | $a_{2u}$ | -1.105 | | $\sigma$,$4p_z$ | 2 |

zient der 3d-Funktion in diesem Orbital und die Anzahl der Elektronen. Durch den Orbitaltyp soll gekennzeichnet werden, ob es sich um ein $\sigma$-, ein $\pi$-Orbital oder um ein Orbital mit überwiegendem Metallcharakter handelt. Die Molekülorbitale wurden

Tab. 3: Chromocen

| i | Symm. | $\epsilon_i$(a.E.) | $c_{3d}$ | Orbitaltyp | Anzahl d. Elektr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $a_{2u}$ | 4.857 | | $4p_z$ | |
| 2 | $e_{2g}$ | 2.729 | 0.116 | $\sigma$ | |
| 3 | $e_{2u}$ | 2.696 | | $\sigma$ | |
| 4 | $e_{1g}$ | 1.468 | 0.159 | $\sigma$ | |
| 5 | $e_{1u}$ | 1.457 | | $\sigma, 4p_{x,y}$ | |
| 6 | $a_{1g}$ | 1.237 | 0.320 | 4s | |
| 7 | $e_{2u}$ | 0.905 | | $\sigma$ | |
| 8 | $e_{2g}$ | 0.894 | 0.046 | $\sigma$ | |
| 9 | $a_{1g}$ | 0.686 | 0.187 | $\sigma$, 4s | |
| 10 | $a_{2u}$ | 0.684 | | $\sigma, 4p_z$ | |
| 11 | $e_{1u}$ | 0.601 | | $\sigma, 4p_{x,y}$ | |
| 12 | $a_{2g}$ | 0.599 | | $\sigma$ | |
| 13 | $a_{1u}$ | 0.599 | | $\sigma$ | |
| 14 | $e_{1g}$ | 0.463 | 0.131 | $\sigma$ | |
| 15 | $e_{1u}$ | 0.216 | | $4p_{x,y}$ | |
| 16 | $e_{2g}$ | -0.102 | 0.462 | $\pi$ | |
| 17 | $e_{2u}$ | -0.132 | | $\pi$ | |
| 18 | $e_{1g}$ | -0.171 | 0.984 | 3d | |
| 19 | $a_{1g}$ | -0.255 | 0.999 | 3d | 1 |
| 20 | $e_{2g}$ | -0.283 | 0.901 | 3d | 3 |
| 21 | $e_{1g}$ | -0.385 | 0.323 | $\pi$, 3d | 4 |
| 22 | $e_{1u}$ | -0.387 | | $\pi, 4p_{x,y}$ | 4 |
| 23 | $e_{2g}$ | -0.438 | 0.065 | $\sigma$ | 4 |
| 24 | $e_{2u}$ | -0.438 | | $\sigma$ | 4 |
| 25 | $e_{1u}$ | -0.461 | | $\sigma$ | 4 |
| 26 | $e_{1g}$ | -0.463 | 0.162 | $\sigma$, 3d | 4 |
| 27 | $a_{2u}$ | -0.470 | | $\pi$ | 2 |
| 28 | $a_{1g}$ | -0.494 | 0.007 | $\pi$, 4s | 2 |
| 29 | $a_{2u}$ | -0.575 | | $\sigma$ | 2 |
| 30 | $a_{1g}$ | -0.582 | 0.040 | $\sigma$ | 2 |
| 31 | $e_{2u}$ | -0.656 | | $\sigma$ | 4 |
| 32 | $e_{2g}$ | -0.661 | 0.027 | $\sigma$ | 4 |
| 33 | $e_{1g}$ | -0.866 | 0.013 | $\sigma$ | 4 |
| 34 | $e_{1u}$ | -0.877 | | $\sigma$ | 4 |
| 35 | $a_{1g}$ | -1.075 | 0.023 | $\sigma$ | 2 |
| 36 | $a_{2u}$ | -1.123 | | $\sigma, 4p_z$ | 2 |

einer Löwdin-Ladungsanalyse [24] unterworfen. Nach Löwdin ist die Ladung $q_l$ des Atoms l gegeben durch:

$$q_l = -\sum_{\mu,k} n_\mu \, |c^{\ell}_{k\,\mu}|^2 + N_\ell$$

Tab. 4: Ferrocen

| i | Symm. | $\epsilon_i$(a.E.) | $c_{3d}$ | Orbitaltyp | Anzahl d. Elektr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $a_{2u}$ | 6.986 | | $4p_z$ | |
| 2 | $e_{2g}$ | 2.752 | 0.121 | $\sigma$ | |
| 3 | $e_{2u}$ | 2.722 | | $\sigma$ | |
| 4 | $a_{1g}$ | 1.857 | 0.256 | 4s | |
| 5 | $e_{1u}$ | 1.612 | | $\sigma$ ,$4p_{x,y}$ | |
| 6 | $e_{1g}$ | 1.479 | 0.143 | $\sigma$ | |
| 7 | $e_{2u}$ | 0.912 | | $\sigma$ | |
| 8 | $e_{2g}$ | 0.893 | 0.001 | $\sigma$ | |
| 9 | $e_{1u}$ | 0.690 | | $4p_{x,y}$ | |
| 10 | $a_{2u}$ | 0.677 | | $\sigma$ ,$4p_z$ | |
| 11 | $a_{1g}$ | 0.622 | 0.162 | $\sigma$ ,4s | |
| 12 | $a_{2g}$ | 0.608 | | $\sigma$ | |
| 13 | $a_{1u}$ | 0.606 | | $\sigma$ | |
| 14 | $e_{1g}$ | 0.471 | 0.145 | $\sigma$ | |
| 15 | $e_{1u}$ | 0.306 | | $\sigma$ ,$4p_{x,y}$ | |
| 16 | $e_{2g}$ | -0.107 | 0.452 | $\pi$ | |
| 17 | $e_{2u}$ | -0.129 | | $\pi$ | |
| 18 | $e_{1g}$ | -0.192 | 0.960 | 3d | |
| 19 | $a_{1g}$ | -0.272 | 1.003 | 3d | 2 |
| 20 | $e_{2g}$ | -0.297 | 0.904 | 3d | 4 |
| 21 | $e_{1g}$ | -0.384 | 0.353 | $\pi$ ,3d | 4 |
| 22 | $e_{1u}$ | -0.394 | | $\pi$ ,$4p_{x,y}$ | 4 |
| 23 | $e_{2g}$ | -0.441 | 0.072 | $\sigma$ | 4 |
| 24 | $e_{2u}$ | -0.442 | | $\sigma$ | 4 |
| 25 | $e_{1u}$ | -0.466 | | $\sigma$ | 4 |
| 26 | $e_{1g}$ | -0.466 | 0.183 | $\sigma$ ,3d | 4 |
| 27 | $a_{2u}$ | -0.468 | | $\pi$ | 2 |
| 28 | $a_{1g}$ | -0.502 | 0.009 | $\pi$ ,4s | 2 |
| 29 | $a_{2u}$ | -0.576 | | $\sigma$ | 2 |
| 30 | $a_{1g}$ | -0.586 | 0.042 | $\sigma$ | 2 |
| 31 | $e_{2u}$ | -0.656 | | $\sigma$ | 4 |
| 32 | $e_{2g}$ | -0.665 | 0.033 | $\sigma$ | 4 |
| 33 | $e_{1g}$ | -0.866 | 0.018 | $\sigma$ | 4 |
| 34 | $e_{1u}$ | -0.886 | | $\sigma$ | 4 |
| 35 | $a_{1g}$ | -1.084 | 0.015 | $\sigma$ | 2 |
| 36 | $a_{2u}$ | -1.131 | | $\sigma$ ,$4p_z$ | 2 |

wobei sich die Summe über k auf die Atomorbitale des Atoms l bezieht. $n_\mu$ ist die Besetzungszahl des $\mu$-ten Molekülorbitals, $N_l$ die Anzahl der Valenzelektronen des Atoms l und die $C^l_{k\mu}$ sind die MO-Koeffizienten für Löwdin-orthogonalisierte Atom-

Tab. 5: Cobaltocen

| i | Symm. | $\epsilon_i$(a.E.) | $c_{3d}$ | Orbitaltyp | Anzahl d. Elektr. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $a_{2u}$ | 4.976 | | $4p_z$ | |
| 2 | $e_{2g}$ | 2.741 | 0.086 | $\sigma$ | |
| 3 | $e_{2u}$ | 2.724 | | $\sigma$ | |
| 4 | $e_{1u}$ | 1.557 | | $\sigma$ ,$4p_{x,y}$ | |
| 5 | $e_{1g}$ | 1.462 | 0.105 | $\sigma$ | |
| 6 | $a_{1g}$ | 1.330 | 0.204 | 4s | |
| 7 | $e_{2u}$ | 0.910 | | $\sigma$ | |
| 8 | $e_{2g}$ | 0.894 | 0.025 | $\sigma$ | |
| 9 | $a_{2u}$ | 0.664 | | $\sigma$ ,$4p_z$ | |
| 10 | $a_{1g}$ | 0.634 | 0.165 | $\sigma$ ,4s | |
| 11 | $a_{2g}$ | 0.609 | | $\sigma$ | |
| 12 | $a_{1u}$ | 0.608 | | $\sigma$ | |
| 13 | $e_{1u}$ | 0.576 | | $\sigma$ ,$4p_{x,y}$ | |
| 14 | $e_{1g}$ | 0.463 | 0.103 | $\sigma$ | |
| 15 | $e_{1u}$ | 0.253 | | $4p_{x,y}$ | |
| 16 | $e_{2g}$ | -0.121 | 0.341 | $\pi$ | |
| 17 | $e_{2u}$ | -0.132 | | $\pi$ | |
| 18 | $e_{1g}$ | -0.234 | 0.935 | 3d | 1 |
| 19 | $a_{1g}$ | -0.294 | 0.998 | 3d | 2 |
| 20 | $e_{2g}$ | -0.308 | 0.945 | 3d | 4 |
| 21 | $e_{1g}$ | -0.388 | 0.381 | $\pi$ ,3d | 4 |
| 22 | $e_{1u}$ | -0.395 | | $\pi$ ,$4p_{x,y}$ | 4 |
| 23 | $e_{2g}$ | -0.442 | 0.072 | $\sigma$ | 4 |
| 24 | $e_{2u}$ | -0.443 | | $\sigma$ | 4 |
| 25 | $e_{1u}$ | -0.465 | | $\sigma$ | 4 |
| 26 | $e_{1g}$ | -0.465 | 0.127 | $\sigma$ ,3d | 4 |
| 27 | $a_{2u}$ | -0.474 | | $\pi$ | 2 |
| 28 | $a_{1g}$ | -0.506 | 0.004 | $\pi$ ,4s | 2 |
| 29 | $a_{2u}$ | -0.578 | | $\sigma$ | 2 |
| 30 | $a_{1g}$ | -0.586 | 0.043 | $\sigma$ | 2 |
| 31 | $e_{2u}$ | -0.658 | | $\sigma$ | 4 |
| 32 | $e_{2g}$ | -0.664 | 0.028 | $\sigma$ | 4 |
| 33 | $e_{1g}$ | -0.869 | 0.018 | $\sigma$ | 4 |
| 34 | $e_{1u}$ | -0.882 | | $\sigma$ | 4 |
| 35 | $a_{1g}$ | -1.081 | 0.010 | $\sigma$ | 2 |
| 36 | $a_{2u}$ | -1.127 | | $\sigma$ ,$4p_z$ | 2 |

orbitale.Die eingegebenen Ladungen der Atome wurden in einem iterativen Prozeß solange angepaßt,bis die angenommenen und die berechneten Ladungen bis auf 0.002 Ladungseinheiten übereinstimmten.Als Grundzustand wurde für Manganocen die Konfi-

Tab. 6: Ladungen der Atome ,(in a.E.)

| | Manganocen | Chromocen | Ferrocen | Cobaltocen |
|---|---|---|---|---|
| Metall | 0.351 | 0.302 | 0.231 | 0.226 |
| Kohlenstoff | -0.031 | -0.031 | -0.023 | -0.021 |
| Wasserstoff | -0.004 | 0.001 | 0.000 | -0.001 |

guration $^6A_{1g}((e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$ und für Chromocen die Konfiguration $^3E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ angenommen.Für Ferrocen und Cobaltocen lauten die Konfigurationen des Grundzustandes $^1A_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2)$ bzw. $^3E_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g})^1)$.Die von uns gewählten Konfigurationen entsprechen den Ergebnissen von Suszeptibilitätsmessungen [1],wonach Manganocen fünf und Chromocen zwei ungepaarte Elektronen im Grundzustand besitzt. Ferrocen ist diamagnetisch und Cobaltocen hat im Grundzustand nur ein ungepaartes Elektron.

Die Berechnungen zeigen,daß die Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale bei Manganocen,Chromocen,Ferrocen und Cobaltocen gleich ist: $e_{2g} \leq a_{1g} < e^*_{1g}$ (i=20,19 und 18 in den Tabellen 2 bis 5). Dieselbe Reihenfolge dieser Orbitale ergab sich auch aus den von Prins [7] an Vanadocen und Nickelocen durchgeführten erweiterten Hückelrechnungen.Übereinstimmung besteht auch in dem überwiegenden 3d-Metallcharakter dieser Orbitale.Die Anordnung der Niveaus $e_{2g}$,$a_{1g}$ und $e_{1g}$ entspricht somit der Aufspaltung von 3d-Orbitalen im achsialsymmetrischen Kristallfeld der Cyclopentadienylringe.Dabei ist der Energieabstand der Orbitale $e_{2g}$ und $a_{1g}$ erheblich kleiner als der Energieabstand der Orbitale $a_{1g}$ und $e_{1g}$.Dies führt dazu,daß bei Chromocen,Ferrocen und Cobaltocen zuerst die Orbitale $e_{2g}$ und $a_{1g}$ nach der Hundschen Regel mit Elektronen aufgefüllt werden.Der Gewinn an Austauschenergie bei der Besetzung der Niveaus $e_{2g}$,$a_{1g}$ und $e_{1g}$ nach der Hundschen Regel kann in diesem Fall den Verlust an Orbitalenergie nicht mehr kompensieren.Diese Verbin-

Tab. 7: Koeffizienten der Molekülorbitale mit überwiegendem 3d-Metallcharakter

| | | $c_{3d}$ | $c_{4s}$ | $c_{2s}(C)$ | $c_{2p_\sigma}(C)$ | $c_{2p_\pi}(C)$ | $c_{1s}(H)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Manganocen | $e_{1g}$ | 0.93 | | 0.02 | 0.07 | -0.24 | -0.01 |
| | $a_{1g}$ | 0.98 | -0.19 | 0.00 | -0.03 | 0.00 | 0.02 |
| | $e_{2g}$ | 0.96 | | 0.00 | -0.03 | -0.10 | -0.01 |
| Chromocen | $e_{1g}$ | 0.98 | | 0.02 | 0.04 | -0.24 | -0.01 |
| | $a_{1g}$ | 0.99 | -0.19 | 0.00 | -0.04 | -0.01 | 0.03 |
| | $e_{2g}$ | 0.90 | | 0.00 | -0.05 | -0.18 | -0.01 |
| Ferrocen | $e_{1g}$ | 0.96 | | 0.02 | 0.04 | -0.25 | -0.02 |
| | $a_{1g}$ | 1.00 | -0.13 | 0.00 | -0.03 | -0.01 | 0.03 |
| | $e_{2g}$ | 0.90 | | 0.00 | -0.06 | -0.17 | -0.01 |
| Cobaltocen | $e_{1g}$ | 0.94 | | 0.02 | 0.04 | -0.24 | -0.02 |
| | $a_{1g}$ | 0.99 | -0.13 | 0.00 | -0.02 | -0.01 | 0.02 |
| | $e_{2g}$ | 0.95 | | 0.00 | -0.05 | -0.12 | -0.01 |

dungen sind daher low-spin-Komplexe.Eine Ausnahme in der homologen Reihe der Cyclopentadienylkomplexe der Eisenübergangsreihe bildet Manganocen.Manganocen ist ein high-spin-Komplex.Der Gewinn an Austauschenergie bei der Besetzung mit ungepaarten Elektronen überwiegt den Verlust an Orbitalenergie.Wir können zunächst nur feststellen,daß nach den Ergebnissen der erweiterten Hückelrechnung die Energieabstände der Niveaus $e_{2g}$,$a_{1g}$ und $e_{1g}$ für Manganocen (Tab. 2) kleiner sind als beispielsweise für Ferrocen (Tab. 4).Die Energieabstände für Manganocen betragen: $\epsilon(e_{1g})-\epsilon(a_{1g})$=11 380 $cm^{-1}$ und $\epsilon(a_{1g})-\epsilon(e_{2g})$=2 190 $cm^{-1}$.Zum Vergleich die Werte für Ferrocen: $\epsilon(e_{1g})-\epsilon(a_{1g})$=17 600 $cm^{-1}$ und $\epsilon(a_{1g})-\epsilon(e_{2g})$= 5 400 $cm^{-1}$.Eine Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung erfolgt in den nächsten Kapiteln.

Man darf erwarten,daß die Ergebnisse der erweiterten Hückelrechnung weitgehend unabhängig von der Annahme der Konfiguration des Grundzustandes sind.Nehmen wir z.B. für den Grundzustand von Ferrocen die Konfiguration $^5E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$ an,was vier ungepaarten Elektronen entsprechen würde,

so ergibt sich daraus für die Berechnung der Ladung des Metalls kein großer Unterschied.Denn die Orbitale $e_{2g}$,$a_{1g}$ und $e_{1g}$ haben ja alle überwiegenden 3d-Metallcharakter.Die Matrixelemente des Einelektronen-Hamiltonoperators $H_o$ hängen von der Ladung ab und werden sich daher ebenfalls nur geringfügig ändern.Damit bleiben aber auch die gesamten Ergebnisse der MO-Rechnung weitgehend unverändert.Insbesondere wird auch jetzt der Energieabstand der Orbitale $e_{2g}$ und $a_{1g}$ klein sein im Vergleich zum Energieabstand der Orbitale $a_{1g}$ und $e_{1g}$.Daraus folgt aber wiederum,daß die Konfiguration $^1A_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2)$ stabiler ist als die Konfiguration $^5E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$.

Die von uns verwendeten Werte für die Parameter C,B und A entsprechen den Werten für freie Atome und freie Ionen.Damit werden bei der Berechnung der Diagonalelemente der Matrix des Einelektronen-Hamiltonoperators $H_o$ Beiträge von anderen Atomen des Moleküls vernachlässigt.Die Zuordnung der Ladungsdichten in den Orbitalen 4s und 4p zur Ladung des Metalls hebt den durch diese Vernachlässigung gemachten Fehler jedoch zum Teil wieder auf [7].Denn diese Orbitale haben ungefähr 90% ihrer Dichte außerhalb des üblichen Metallradius. Durch die Zuordnung dieser Dichten zum Metall wird die berechnete Ladung des Metalls reduziert,und man erhält für die Diagonalelemente $H_{ii}$ Werte,die mehr den Werten neutraler Atome entsprechen.

Die Berechnung der Ladungen der Atome nach dem von Mulliken [25] angegebenen Verfahren brachte keine wesentliche Veränderung für die Reihenfolge und den Orbitalcharakter der Molekülorbitale.Starke Abweichungen ergaben sich jedoch für die Ladungen der Atome und damit auch für die Energieabstände der Orbitale.In Manganocen stieg so die Ladung des Metalls von 0.35 a.E. auf 0.50 a.E. an,in Chromocen von 0.30 a.E. auf 0.49 a.E..Wir glauben,daß die Berechnung der Ladungen der Atome nach Löwdin [24] physikalisch sinnvoller ist,da dadurch

eine willkürliche Aufspaltung der Ladungsdichten von nicht orthogonalen Orbitalen vermieden wird.

Ergänzend sei noch hinzugefügt,daß bei bahnentarteten Grundzuständen (Chromocen und Cobaltocen) die Ladungen der Atome aus Symmetriegründen über die beiden Zustände der Bahnentartung gemittelt werden müssen (Tab. 6).

## III. Manganocen

Suszeptibilitätsmessungen an Manganocen ergaben für das effektive magnetische Moment den Wert $\mu = 5.71 \pm 0.29 \beta$ [26]. Da außerdem nur eine geringe Abweichung der g-Faktoren vom Wert $g_0$ des freien Elektrons beobachtet wurde [10], schließen wir auf einen nicht bahnentarteten Grundzustand mit fünf ungepaarten Elektronen. Die Konfiguration dieses Grundzustandes lautet ${}^6A_{1g}((e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$. Die Spinentartung des Grundzustandes kann aufgehoben werden durch Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkungen. Wie eine störungstheoretische Behandlung zeigt, führen die Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung

$$H_1 = \sum_i \xi_i (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \tag{1}$$

($\xi$ = Spin-Bahn-Kopplungskonstante), und der dipolaren Spin-Spin-Kopplung

$$H_2 = \sum_{i<j} g_0^2 \beta^2 \left[ \frac{(\vec{s}_i \vec{s}_j)}{r_{ij}^3} - 3\frac{(\vec{s}_i \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \tag{2}$$

($\beta$ = Bohrsches Magneton) in zweiter bzw. erster Ordnung einer Störungsrechnung zu einer Nullfeldaufspaltung. Nach Griffith [27] und van Vleck [28] eignet sich daher folgender Spin-Hamilton-operator zur Beschreibung der Aufspaltung der Energieniveaus in einem achsialsymmetrischen Molekül:

$$H(S) = g_\parallel \beta S_z H_z + g_\perp \beta (S_x H_x + S_y H_y) + \frac{1}{3} D (3 S_z^2 - S(S+1)) + A_\parallel S_z I_z + A_\perp (S_x I_x + S_y I_y) . \tag{3}$$

Die Mitnahme eines Termes vierter Ordnung [29]

$$\frac{1}{60} a \left[ 35 S_z^4 + 25 S_z^2 - 30 S_z^2 \cdot S(S+1) + 3 S^2 (S+1)^2 - 6 S(S+1) \right]$$

in (3) würde dem hier vorliegenden Fall eines Grundzustandes mit dem Spin S=5/2 in $D_{5d}$-Symmetrie des Moleküls entsprechen [27]. Da wir jedoch die Störungsrechnung nach der zweiten Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung abbrechen, entfällt dieser Term.

## 1. Spin-Bahn-Kopplung

Die Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung

$$\langle \Psi_k^0 | \sum_i \xi_i (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) | \Psi_n^0 \rangle$$

sind nur dann von Null verschieden, wenn sich die Spinquantenzahlen S der ungestörten Zustände $\Psi_k^0$ und $\Psi_n^0$ um nicht mehr als eine Einheit unterscheiden: $\Delta S = 0, \pm 1$. Außerdem muß sich das Produkt der Symmetrien von $\Psi_k^0$ und $\Psi_n^0$ transformieren wie $l_z$ bzw. $l_x$ und $l_y$, also wegen der $D_{5d}$-Symmetrie des Moleküls wie die Darstellungen $A_{2g}$ bzw. $E_{1g}$ [38]. Damit sind aber sämtliche einfach angeregten Sextettzustände für die Störungsrechnung ausgeschlossen. Es kommen nur einfach angeregte Quartettzustände der Symmetrien $A_{2g}$ und $E_{1g}$ in Frage. Wir erhalten für die Feinstrukturparameter zunächst folgende Ausdrücke:

$$(4)\quad g_{\parallel} = g_0 + \frac{2}{5} \sum_{m,n}{}' \frac{\langle 0\tfrac{5}{2} | H_1 | m \rangle \langle m | \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i)) | n \rangle \langle n | H_1 | 0\tfrac{5}{2} \rangle}{(E_0^0 - E_m^0)(E_0^0 - E_n^0)}$$

$$g_{\perp} = g_0 + \frac{2}{\sqrt{5}} \sum_{m,n}{}' \frac{\langle 0\tfrac{5}{2} | H_1 | m \rangle \langle n | \sum_i (l_x(i) + g_0 s_x(i)) | n \rangle \langle n | H_1 | 0\tfrac{3}{2} \rangle}{(E_0^0 - E_m^0)(E_0^0 - E_n^0)}$$

$$D_{LS} = \frac{1}{4} \sum_n{}' \frac{|\langle 0\tfrac{5}{2} | H_1 | n \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} - \frac{1}{4} \sum_n{}' \frac{|\langle 0\tfrac{3}{2} | H_1 | n \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0} ,$$

wobei $|0M\rangle$ und $|m\rangle$ Grundzustand und angeregte Zustände des ungestörten Systems sind mit $S_z = M$. In erster Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung ist kein Beitrag der Art

$$\sum_n{}' \frac{\langle \Psi_0 | H_1 | n \rangle \langle n | \sum_i (\vec{l}_i + g_0 \vec{s}_i) | \Psi_0 \rangle}{E_0^0 - E_n^0}$$

zu den g-Faktoren in (4) zu erwarten, mit $\Psi_0$ als Wellenfunktion des Grundzustandes, da die Matrixelemente des Operators der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld H

$$H_3 = \beta \sum_i (\vec{l}_i + g_0 \vec{s}_i) \cdot \vec{H}$$

zwischen Sextett- und Quartettzuständen verschwinden.

Wir beschränken uns im folgenden auf einfach angeregte Quartettzustände, die aus d-d Übergängen hervorgehen, und vernachlässigen Ligandenbeiträge in den Matrixelementen des Operators der Spin-Bahn-Kopplung. Diese Vernachlässigung ist gerechtfertigt, da die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Kohlenstoff erheblich kleiner ist als die von Mangan [31]. Außerdem sind die Koeffizienten der Ligandenorbitale in den Molekülorbitalen $e_{1g}$, $a_{1g}$ und $e_{2g}$ (i=18,19 und 20 in Tab. 2) klein im Vergleich zu den Koeffizienten der 3d-Orbitale. Wegen der $r^{-3}$-Abhängigkeit des Parameters der Spin-Bahn-Kopplung sind auch keine großen Beiträge von den Zweizentrenintegralen zwischen Metall und Ligand zu erwarten. Beiträge von höher angeregten Charge-Transfer-Zuständen können nach Prins [8] ebenfalls vernachlässigt werden. Abschätzungen bei Vanadocen und Nickelocen ergaben, daß sich dadurch das Ergebnis um höchstens 3% verändert. Alle angeregten Zustände, die bei der Berechnung der Feinstrukturparameter berücksichtigt werden, sind in Tabelle 8 angegeben.

Bei der Berechnung der Anregungsenergien gehen wir aus von der Näherung des Einelektronensystems und schließen daran eine Elektronenwechselwirkung an. Damit lassen sich die Energien der angeregten Zustände ausdrücken durch Einelektronenenergien $\epsilon$, wie sie in Kap. II berechnet wurden, und Integrale der Elektronenwechselwirkung. Die Einelektronenenergien

Tab. 8: Konfigurationen der angeregten Zustände von Manganocen

| Symmetrie | Konfiguration | Anregungsenergie |
|---|---|---|
| $^6A_{1g}(^6S)$ | $\lvert e_2 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}\rvert$ | 0 |
| $^4E_{1g}(1)$ | $\lvert e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 e_{-1}\rvert$ | $12B+6C-(\epsilon_1-\epsilon_0)$ |
| $^4E_{1g}(2)$ | $\lvert e_2 e_{-2} e_1 e_{-1} \bar{e}_1\rvert$ | $12B+6C+(\epsilon_1-\epsilon_0)$ |
| $^4E_{1g}(3)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert\bar{e}_1 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}\rvert-\lvert\bar{e}_{-1} e_2 a_1 e_1 e_{-1}\rvert]$ | $16B+6C+(\epsilon_1-\epsilon_2)$ |
| $^4E_{1g}(4)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert e_1 \bar{e}_{-2} a_1 e_2 e_{-2}\rvert-\lvert e_{-1}\bar{e}_2 a_1 e_2 e_{-2}\rvert]$ | $16B+6C-(\epsilon_1-\epsilon_2)$ |
| $^4E_{1g}(^4G)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert\bar{e}_2 e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}\rvert+\lvert\bar{e}_{-2} e_2 a_1 e_1 e_{-1}\rvert]$ | 10B+5C |
| $^4A_{2g}(^4P)$ | $\frac{1}{\sqrt{10}}[\lvert\bar{e}_1 e_1 e_2 e_{-2} a_1\rvert+\lvert\bar{e}_{-1} e_{-1} e_2 e_{-2} a_1\rvert$ $+2\lvert\bar{e}_2 e_2 a_1 e_1 e_{-1}\rvert+2\lvert\bar{e}_{-2} e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}\rvert]$ | 7B+7C |
| $^4A_{2g}(^4F)$ | $\frac{1}{\sqrt{10}}[2\lvert\bar{e}_1 e_1 e_2 e_{-2} a_1\rvert+2\lvert\bar{e}_{-1} e_{-1} e_2 e_{-2} a_1\rvert$ $-\lvert\bar{e}_2 e_2 a_1 e_1 e_{-1}\rvert-\lvert\bar{e}_{-2} e_{-2} a_1 e_1 e_{-1}\rvert]$ | 22B+7C |

$\epsilon_0$, $\epsilon_1$ und $\epsilon_2$ in Tabelle 8 beziehen sich auf die Molekülorbitale $a_{1g}$, $e_{1g}$ und $e_{2g}$. Die Matrixelemente der Elektronenwechselwirkung erhalten den größten Beitrag von den Einzentrenintegralen des Metalls, da die Molekülorbitale $a_{1g}$, $e_{2g}$ und $e_{1g}$ überwiegend 3d-Metallcharakter haben. Die Integrale der Elektronenwechselwirkung lassen sich daher durch Racah-Parameter ausdrücken. In der Ligandenfeldtheorie ist es üblich, diese Parameter B und C als Produkt aus den Parametern des freien Metallions mit derselben Konfiguration des Metalls in der Verbindung und einem Kovalenzfaktor k darzustellen [32].

Berücksichtigt man die Konfigurationswechselwirkung der in Tabelle 8 angegebenen angeregten Konfigurationen

der Symmetrie $E_{1g}$, so erhält man folgende Formeln für die Feinstrukturparameter:

(5)
$$g_{\parallel} = g_0 + \frac{1}{5}\zeta^2 c_1^2 \left[ \sum_{i,j=1}^{4} \frac{(O_i L_{ij} O_j)}{\Delta^4 E^i_{1g} \cdot \Delta^4 E^j_{1g}} + \frac{3}{2} g_0 \sum_{i=1}^{4} \frac{(O_i)^2}{(\Delta^4 E^i_{1g})^2} \right]$$

$$g_{\perp} = g_0 + \frac{1}{5}\zeta^2 c_1^2 \left[ \frac{1}{5}(c_1^2 + 4c_2^2) \cdot \sum_{i=1}^{4} \frac{(O_i)^2}{\Delta^4 E^i_{1g} \cdot \Delta^4 A_{2g}(^4P)} + \frac{3}{2} g_0 \sum_{i=1}^{4} \frac{(O_i)^2}{(\Delta^4 E^i_{1g})^2} \right]$$

$$D_{LS} = -\frac{1}{5}\zeta^2 \left[ \frac{1}{4} c_1^2 \sum_{i=1}^{4} \frac{(O_i)^2}{\Delta^4 E^i_{1g}} - \frac{1}{10} \frac{(c_1^2 + 4c_2^2)^2}{\Delta^4 A_{2g}(^4P)} - \frac{2}{5} \frac{(c_1^2 - c_2^2)^2}{\Delta^4 A_{2g}(^4F)} \right].$$

$c_0$, $c_1$ und $c_2$ sind die Koeffizienten der 3d-Atomorbitale in den Molekülorbitaleb $a_{1g}$, $e_{1g}$ und $e_{2g}$. Die Größen $O_i$ und $L_{ij}$ sind definiert durch:

$$O_i = \sqrt{3}\, c_0 (c_{1i} - c_{2i}) + \sqrt{2}\, c_2 (c_{3i} - c_{4i})$$

$$L_{ij} = \left[ c_1^2 (c_{1i} c_{1j} + c_{2i} c_{2j}) + (2c_2^2 - c_1^2)(c_{3i} c_{3j} + c_{4i} c_{4j}) \right], \qquad i = 1, 2, 3, 4.$$

Die Koeffizienten $c_{ki}$ werden aus der Konfigurationswechselwirkung der angeregten Zustände gewonnen:

$$|^4E^i_{1g}\rangle = \sum_{i=1}^{4} c_{Ki} \, |^4E_{1g}(K)\rangle \quad , \qquad i = 1, 2, 3, 4.$$

Die Werte für die Einelektronenenergien $\epsilon_i$ entnehmen wir aus den Ergebnissen der erweiterten Hückelrechnung in Tabelle 2. Die Bestimmung der Racah-Parameter erfolgt durch die Zuordnung von Übergängen zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen zu Banden im Absorptionsspektrum von Manganocen [33]. Diese Zuordnung stößt allerdings auf einige Schwierigkeiten, da das Spektrum außer einer sehr breiten und schwachen Bande bei 23 000 $cm^{-1}$ und einer schwachen Schulter bei 25 300 $cm^{-1}$ keine weiteren Details aufweist. Diese Banden sind extrem schwach im Vergleich zu entsprechenden Banden von d-d Übergängen in den Spektren anderer Sandwich-Verbindungen [33]

da für diese Übergänge außer der Laporte-Regel auch das Spin-Verbot gilt.Es handelt sich hier also um Interkombinationsbanden.Am leichtesten gelingt die Zuordnung der bei 25 300 $cm^{-1}$ liegenden Schulter.Denn alle kubischen Mangankomplexe zeigen im Bereich von etwa 25 000 $cm^{-1}$ einen charakteristischen,relativ stark ausgeprägten Peak [34].Nach Jörgensen und Ballhausen [35] sind solche intensiven Übergänge nur zwischen Zuständen derselben Elektronenkonfiguration möglich.Durch Vergleich mit den Spektren anderer Mangankomplexe,insbesondere $MnF_2$ [36], kann man schließen,daß es sich stets um denselben Übergang $^6A_{1g}(^6S) \longrightarrow {}^4A_{1g}(^4G)$ handelt.Dies entspricht bei Manganocen dem Übergang zwischen den Zuständen

$$^6A_{1g}(^6S)\ [|e_2^2e_{-2}^2a_1^1e_1^1e_{-1}^1|] \longrightarrow {}^4A_{1g}(^4G)\Big[\frac{1}{70}(4(|e_2^2e_{-2}^2a_1^1\bar{e}_1^1e_{-1}^1| + |e_2^2e_{-2}^2a_1^1e_1^1\bar{e}_{-1}^1|)-(|\bar{e}_2^1e_{-2}^2a_1^1e_1^1e_{-1}^1| + |e_2^1\bar{e}_{-2}^2a_1^1e_1^1e_{-1}^1|) -6|e_2^2e_{-2}^2\bar{a}_1^1e_1^1e_{-1}^1|)\Big] ,$$

die beide derselben Konfiguration $(e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2$ angehören.Die Anregungsenergie für diesen Übergang

$$\Delta^4A_{1g}(^4G)=10B+5C$$

ist unabhängig von der Einelektronenenergie $\epsilon_i$,also unabhängig von der Aufspaltung durch das Ligandenfeld.Dies gilt für alle Zustände der Symmetrien $A_{1g}$ und $A_{2g}$.Es findet auch keine Mischung dieser Zustände durch Konfigurationswechselwirkung statt.

Die Zuordnung der verbleibenden Übergänge ist ohne zusätzliche Information nicht möglich.Dabei sind nicht nur die in Tabelle 8 angegebenen angeregten Konfigurationen in Betracht zu ziehen,sondern ebensoviele einfach angeregte Zustände der Symmetrien $E_{2g}$ und $A_{1g}$.

Wir bestimmen die Racah-Parameter B und C aus diesem einzigen Übergang $^6A_{1g}(^6S) \rightarrow {}^4A_{1g}(^4G)$, indem wir C=4B setzen. Das ist möglich, da das Verhältnis C/B bei Übergangsmetallverbindungen stets in dem Bereich $3 < C/B < 5$ gefunden wurde [37]. Mit diesen Werten können wir die Feinstrukturparameter nach den Formeln in (5) berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 angegeben. (Für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante wurde der Wert $\zeta = 254$ cm$^{-1}$ des $Mn^+$-Ions verwendet). *)

Tab. 9: Manganocen, (in cm$^{-1}$)

| $\epsilon_1 - \epsilon_0$ | $\epsilon_0 - \epsilon_2$ | B | k | $D_{LS}$ | $D_{SS}$ | $g_\parallel$ | $g_\perp$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 380 | 2 190 | 844 | 0.96 | -0.247 | 0.010 | 2.0034 | 2.0033 |

## 2. Spin-Spin-Kopplung

Der Operator der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung (2) liefert in erster Ordnung der Störungsrechnung folgenden Beitrag zur Nullfeldaufspaltung:

$$(6) \qquad D_{SS} = -\frac{3}{20} g_0^2 \beta^2 \langle \Psi_0 | [ \sum_{i<j} (3z_{ij}^2 - r_{ij}^2) / r_{ij}^5 ] | \Psi_0 \rangle$$

mit $|\Psi_0\rangle$ als Wellenfunktion des Grundzustandes. Die von Pitzer et al. [38] angegebene Entwicklung des Zweielektronenoperators in (6) nach Kugelflächenfunktionen $Y_1^m$ und zugeordneten Legendre Kugelfunktionen $P_1^m(\cos\theta)$ führt zu den Ausdrücken:

$$(7) \quad (3z_{ij}^2 - r_{ij}^2)/r_{ij}^5 = u_{ij} + u_{ji} + \delta$$

$$u_{ij} = 4\pi [\epsilon (r_j - r_i)/r_j^3] \frac{2}{5}\sqrt{5}\, Y_0^0(i)\, Y_2^0(j)$$

$$+ 4\pi (r_i^2/r_j^5)\, \epsilon (r_j - r_i) \left[\frac{2}{3}\sqrt{3} \{ Y_2^2(i) Y_4^{-2}(j) + Y_2^{-2}(i) Y_4^2(j) \}\right.$$

$$\left. - \frac{2}{3}\sqrt{6} \{ Y_2^1(i) Y_4^{-1}(j) + Y_2^{-1}(i) Y_4^1(j) \} + \frac{4}{5}\sqrt{5}\, Y_2^0(i) Y_4^0(j) \right],$$

*) vgl. Lit. 8 und Lit. 42. Für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante nehmen wir stets den Wert der $d^n$-Konfiguration des monopositiven Metall-Kations an.

$$\delta = -\frac{4}{3}\pi P_2(\cos\theta_i) \cdot \delta(r_i - r_j) .$$

$\epsilon(r_j - r_i) = 1$ wenn $r_j > r_i$, sonst $\epsilon = 0$.
Wie von McWeeny [39] gezeigt wurde, liefern die Integrale über den $\delta$-Operator keinen Beitrag, wenn die Terme in der LCAO-MO-Entwicklung richtig zusammengefaßt werden. Wegen der $r^{-3}$-Abhängigkeit des Operators $u_{ij}$ und dem Überwiegen der Koeffizienten der 3d-Metallorbitale in den Molekülorbitalen $a_{1g}$, $e_{2g}$ und $e_{1g}$ beschränken wir uns auch hier auf die Einzentrenintegrale des Metalls. Aus (6) und (7) erhalten wir folgenden Ausdruck für die Nullfeldaufspaltung:

$$(8)\quad \mathcal{D}_{SS} = \frac{3}{20} g_0^2 \beta^2 \left\{ \left[ \frac{4}{7} c_2^4 + \frac{4}{7} c_2^2 c_1^2 - \frac{6}{7} c_0^2 c_1^2 - \frac{2}{7} c_1^4 \right] \cdot V \right.$$
$$\left. + \left[ \frac{8}{49} c_2^4 - \frac{16}{7} c_2^2 c_1^2 + \frac{48}{49} c_0^2 c_1^2 + \frac{8}{7} c_1^4 \right] \cdot W \right\},$$

mit

$$V = \langle R(1) R(2) | [\epsilon(r_2 - r_1)/r_2^3] | R(1) R(2) \rangle$$

und

$$W = \langle R(1) R(2) | [\epsilon(r_2 - r_1) r_1^2 / r_2^5] | R(1) R(2) \rangle .$$

R ist die Radialfunktion der 3d-Orbitale. Die Integrale V und W wurden für SCF-Orbitale [40] von Watson [41] berechnet. Das Resultat der Berechnung von $D_{SS}$ nach der Formel (8) ist in Tabelle 9 angegeben.

## 3. Hyperfeinstruktur

Für die Konfiguration $^6A_{1g}((e_{2g})^2(a_{1g})^1(e_{1g})^2)$ des Grundzustandes können nach einer Formel von Griffith [42] folgende Ausdrücke für die Hyperfein-Kopplungskonstanten in (3) hergeleitet werden:

$$(9)\quad A_{\parallel} = -\kappa \cdot P + A_{4s} \cdot \varrho_{4s} - \frac{4}{35} P [2c_2^2 - c_0^2 - c_1^2] + P(g_{\parallel} - g_0)$$

$$A_{\perp} = -\kappa \cdot P + A_{4s} \cdot \varrho_{4s} + \frac{2}{35} P [2c_2^2 - c_0^2 - c_1^2] + P(g_{\perp} - g_0).$$

Hier ist $P = 2\gamma_N \beta_0 \beta_N$ , $\kappa$ ist eine dimensionslose Konstante [43]. $A_{4s}$ ist die Hyperfein-Kopplungskonstante für ein Elektron in einem 4s-Orbital eines Manganatoms.

Im Falle des Manganocens hat nur das Molekülorbital $a_{1g}$ (Tab. 7) eine Beimischung des 4s-Atomorbitals mit der Dichte $\varrho_{4s}$. Diese Beimischung ist nach den Ergebnissen der erweiterten Hückelrechnung sehr schwach, sie beträgt nur 4% (Tab. 7). Zur Berechnung von $A_{4s}$ verwenden wir eine 4s-SCF-Wellenfunktion, wie sie von Watson [40] für die Konfiguration $3d^5 4s^2$ angegeben wurde, und erhalten $A_{4s} = 203 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$ (Spin S=5/2). Die Polarisation der inneren 1s-, 2s- und 3s-Elektronen durch die ungepaarten 3d-Elektronen wird durch den Term $-\kappa P$ berücksichtigt. Die von Abragam et al. [43] angegebenen experimentellen Werte für das neutrale Manganatom und das $Mn^{++}$-Ion weichen jedoch stark voneinander ab: $P = 153 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$, $\kappa = 0$ für das neutrale Atom und $P = 153 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$, $\kappa = 0.6$ für das $Mn^{++}$-Ion. Wir setzen in (9) den Wert für das $Mn^{++}$-Ion ein, da die Beimischung des 4s-Atomorbitals zu unbesetzten $a_{1g}$-Molekülorbitalen nach den Ergebnissen der erweiterten Hückelrechnung wesentlich stärker ist als zu besetzten Molekülorbitalen derselben Symmetrie. Der Koeffizient des 4s-Atomorbitals in einem der unbesetzten $a_{1g}$-Molekülorbitale (i=13 in Tab. 2) beträgt 1.37. Die 3d-Elektronen selbst liefern nur einen unerheblichen Beitrag,

wie aus den Formeln in (9) zu ersehen ist.Wir erhalten für die Hyperfein-Konstanten die Werte $A_{\parallel}=-84.5 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$ und $A_{\perp}=-77.6 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$.

## 4. Vergleich mit dem Experiment

Ein Mangankomplex mit dem Spin S=5/2 in einem achsialen Ligandenfeld erzeugt normalerweise ein ESR-Spektrum mit fünf äquidistanten Feinstrukturlinien,wobei jede dieser Linien wiederum in sechs Hyperfeinlinien aufgespaltet ist.Der Abstand der Feinstrukturlinien ist proportional zur Nullfeldaufspaltung D,er beträgt 2D.Das ESR-Spektrum von Manganocen,gemessen im X-Band,zeigte jedoch nur eine einzige Linie ohne Hyperfeinstruktur [10].Wir können zeigen,daß das Erscheinen nur einer Linie konsistent ist mit dem von uns berechneten Wert für die Nullfeldaufspaltung.Dazu vergleichen wir die Quantenenergie $\delta=0.3$ cm$^{-1}$ des HF-Magnetfeldes mit dem berechneten Wert der Nullfeldaufspaltung $D=-0.24$ cm$^{-1}$.Wie aus Abb. 2 zu ersehen ist,bewirkt eine große Nullfeldaufspaltung,für die die Ungleichung $|2D| > \delta$ gültig ist,das Erscheinen von nur drei Feinstrukturlinien.Da im X-Band außerdem nur bis zu einer Magnetfeldstärke von etwa 4 000 Gauß gemessen wurde,konnte nur der ESR-Übergang zwischen den Zuständen $M=\pm 1/2$ bei 3000 Gauß beobachtet werden.Im Q-Band sollten demnach sämtliche Feinstrukturlinien beobachtbar sein.Entsprechende Untersuchuchungen am Einkristall sind zur Zeit im Gange.Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die von van Heuvelen et al. [44] durchgeführten ESR-Messungen an anderen metallorganischen Mangankomplexen mit sehr großer Nullfeldaufspaltung.

Die Messungen am Einkristall ergaben einen nahezu isotropen g-Faktor mit den extremalen Werten 1.99 und 2.01. Der g-Faktor einer Pulverprobe lag bei $2.004 \pm 0.003$,was gut

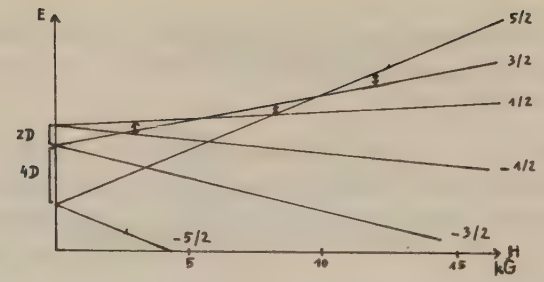



Abb. 2: Schematisches Energieniveau-Diagramm für ESR-Übergänge von Manganocen. Das Magnetfeld H weist in die Richtung der Symmetrieachse des Moleküls.

mit den von uns berechneten Werten, $g_{\parallel}=2.0034$ und $g_{\perp}=2.0033$ übereinstimmt [10].

Da die Messungen an magnetisch unverdünnten Substanzen durchgeführt wurden, ist das ESR-Signal ziemlich breit und ohne Hyperfeinstruktur. Als Ursache für diese große Linienbreite können dipolare Spin-Spin-Wechselwirkungen benachbarter Moleküle angesehen werden [10]. Quantitative Aussagen über den Abstand der nächsten Nachbarn nach der van Vleckschen Formel [45] für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen konnten allerdings nicht gemacht werden, da ein mögliches "exchange narrowing" die Linienbreite verändert. Wir sehen das auch aus den von uns berechneten Werten der Hyperfein-Konstanten und der gemessenen Linienbreite. Aus der Rechnung folgt ein Abstand der Hyperfeinlinien von etwa 80 Gauß. Die beiden äußersten Linien wären demnach also etwa 400 Gauß voneinander entfernt. Beobachtet wurde aber nur eine Linienbreite von 150 bis 200 Gauß. Starke Austauschwechselwirkungen sind zu erwarten, da Manganocen antiferromagnetisch ist. Der Antiferromagnetismus von Manganocen wurde von Wilkinson [46] festgestellt und später durch die Messung der Absorptionsintensität des ESR-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur von Voitländer und Schimitschek [10] bestätigt.

In Lösung wird die Wirkung der Nullfeldaufspaltung durch die thermische Bewegung der Moleküle herausgemittelt.

Alle fünf HFS-Gruppen fallen in eine zusammen,wodurch sie sich stark unterstützen [47].Dies ist jedoch nur dann der Fall,wenn die Linienbreite der Hyperfeinlinien nicht größer ist als ihr Abstand.Nach McGarvey [48] führt bereits eine Nullfeldaufspaltung von D=0.02 $cm^{-1}$ zu einer Linienbreite der Hyperfeinlinien von etwa 230 Gauß.Ein Vergleich mit den von uns berechneten Werten der Nullfeldaufspaltung D=-0.24 $cm^{-1}$ und der Hyperfein-Konstanten macht es daher verständlich,weshalb Untersuchungen bezüglich der Hyperfeinstruktur an gesättigten Lösungen der Verbindung in Pyridin und Tetrahydrofuran an der Grenze des Auflösungsvermögens lagen [10].

## IV. Chromocen

Das effektive magnetische Moment von Chromocen beträgt $3.02 \pm 0.16\ \beta$ [49] und weicht damit deutlich vom Nur-Spinwert $\mu = 2.83\ \beta$ für zwei ungepaarte Elektronen ab. Man kann daraus auf einen bahnentarteten Grundzustand schließen. Die Ergebnisse der von uns durchgeführten MO-Rechnung zeigen, daß die Konfigurationen $^3E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ und $^3A_{2g}((e_{2g})^2(a_{1g})^2)$ als Konfiguration des Grundzustandes in Frage kommen. Von diesen ist jedoch nur die Konfiguration $^3E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ bahnentartet. Wir nehmen daher an, daß dies die Konfiguration des Grundzustandes ist. Diese Annahme wird von Rettig und Drago [6] bestätigt. Durch Messung der NMR-Kontaktverschiebung an den Ringprotonen und durch Berechnung der Hyperfein-Konstanten konnten sie eindeutig auf den Grundzustand $^3E_{2g}$ schließen. Theoretisch wurde dieser Grundzustand bereits von Shustorovich und Dyatkina [2] durch SCF-MO-Rechnungen an Chromocen vorausgesagt.

Beschränkt man sich in erster Ordnung auf die Konfiguration des Grundzustandes, dann kann man die vier Elektronen in den Orbitalen $e_{2g}$ und $a_{1g}$ im Lochbild durch die Konfiguration $^3E_{2g}((e_{2g})^1(a_{1g})^1)$ ersetzen. Für diese Konfiguration, die zweifach bahnentartet und dreifach spinentartet ist, verwenden wir folgende Basisfunktionen:

(10) $|1\rangle = |e_2 \alpha_1\rangle$ , $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\bar{e}_2 \alpha_1\rangle + |e_2 \bar{\alpha}_1\rangle]$ , $|3\rangle = |\bar{e}_2 \bar{\alpha}_1\rangle$,

$|4\rangle = |e_{-2} \alpha_1\rangle$ , $|5\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\bar{e}_{-2} \alpha_1\rangle + |e_{-2} \bar{\alpha}_1\rangle]$, $|6\rangle = |\bar{e}_{-2} \bar{\alpha}_1\rangle$.

Die Entartung des Grundzustandes kann aufgehoben werden durch das Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplung und, da die Orbitale $e_{2g}$ bahnentartet sind, durch eine rhombische Verzerrung der achsialen Symmetrie des Moleküls gemäß dem Jahn-Teller-Effekt. Das Ergebnis der Berechnungen ist davon

unabhängig,in welcher Art die $e_{2g}$-Orbitale in zwei zueinander orthogonale Orbitale aufgespaltet werden [50].Wir dürfen daher ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen,daß die $e_{2g}$-Orbitale aufgespaltet werden in ein Niveau $e_2$ mit der Energie $-\delta$ und ein Niveau $e_{-2}$ mi der Energie $+\delta$ .Der gesamte Hamiltonoperator lautet dann

$$H = H_0 + H' + H'' ,$$

wobei $H_0$ den ungestörten Hamiltonoperator,H' den Operator der rhombischen Verzerrung und H'' den Operator der Spin-Bahn-Kopplung (vgl. Kap. III, Gl. (2)) darstellen soll.Wir nehmen an,daß H' und H'' etwa von derselben Größenordnung sind und berechnen deshalb die Matrixelemente von H'+H'' innerhalb der Basisfunktionen (10) des Grundzustandes.Die Eigenvektoren und Eigenwerte dieser Matrix liefern die Aufspaltung der Energieniveaus und die zugehörigen Wellenfunktionen $|t_i\rangle$(vgl. Abb.3)

(11)

$E = -\sqrt{\xi^2+\delta^2}$: $\quad |t_1\rangle = \cos\varphi\,|1\rangle + i\sin\varphi\,|4\rangle$
$\quad |t_2\rangle = \cos\varphi\,|3\rangle - i\sin\varphi\,|6\rangle$

$E = -\delta$: $\quad |t_3\rangle = |2\rangle$

$E = +\delta$: $\quad |t_4\rangle = |5\rangle$

$E = +\sqrt{\xi^2+\delta^2}$: $\quad |t_5\rangle = i\sin\varphi\,|1\rangle + \cos\varphi\,|4\rangle$
$\quad |t_6\rangle = -i\sin\varphi\,|3\rangle + \cos\varphi\,|6\rangle .$

Hier ist $\varphi$ definiert durch

$$tg\,\varphi = \left(1 + \frac{1}{x^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{x} , \qquad x = \frac{(-\xi)}{\delta} , \; \xi < 0.$$

$\varphi$ kann Werte zwischen $0^\circ$ und $45^\circ$ annehmen.

Wir wollen untersuchen,ob es sich bei den Energieniveaus in Abb. 3 tatsächlich um Kramers-Dubletts bzw. Kramers-Singuletts handelt.Dazu betrachten wir die Funktionen,die durch Zeitumkehr aus den Wellenfunktionen in (11) hervorgehen:

$$|\tilde{t}_1\rangle = |t_2\rangle \qquad |\tilde{t}_3\rangle = |t_3\rangle \qquad |\tilde{t}_5\rangle = |t_6\rangle$$
$$|\tilde{t}_2\rangle = |t_1\rangle \qquad |\tilde{t}_4\rangle = |t_4\rangle \qquad |\tilde{t}_6\rangle = |t_5\rangle .$$

Eine Wellenfunktion,die zu sich selbst Kramers-konjugiert ist, stellt ein Kramers-Singulett dar.Ein Kramers-Dublett wird nur dann von zwei Zuständen gebildet,wenn sie wechselseitig Kramers-konjugiert sind.In diesem Fall verschwindet das Skalarprodukt der Wellenfunktion mit der zu ihr Kramers-konjugierten Funktion [51].Wir erhalten für die Wellenfunktionen in (11) folgende Skalarprodukte:

$$\langle t_1|\tilde{t}_1\rangle = 0 \qquad \langle t_3|\tilde{t}_3\rangle = 1 \qquad \langle t_5|\tilde{t}_5\rangle = 0$$
$$\langle t_2|\tilde{t}_2\rangle = 0 \qquad \langle t_4|\tilde{t}_4\rangle = 1 \qquad \langle t_6|\tilde{t}_6\rangle = 0 .$$

Aus dem Verschwinden der Skalarprodukte für die Zustände $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und $|t_5\rangle, |t_6\rangle$ sehen wir,daß die beiden Energieniveaus mit den Energien $-\sqrt{\xi^2+\delta^2}$ und $+\sqrt{\xi^2+\delta^2}$ Kramers-Dublette sind und somit durch keine weitere Verzerrung des Kristallfeldes aufgespaltet werden können.

An Hand der Aufspaltung des Grundzustandes soll nun diskutiert werden,unter welchen Bedingungen ein ESR-Signal zu erwarten ist.Wir betrachten zunächst das tiefstgelegene Kramers-Dublett mit der Energie $-\sqrt{\xi^2+\delta^2}$ und den Wellenfunktionen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$.Die Anregungsenergie zum nächst höheren Niveau $|t_3\rangle$ beträgt $\sqrt{\xi^2+\delta^2} - \delta$ .Da die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $Cr^+$ bei 222 $cm^{-1}$ liegt und wir $\delta$ von derselben Größenordnung angenommen haben,ist diese Anregungsenergie für einen ESR-Übergang unter normalen Bedingungen zu groß.Wir beschränken uns daher auf das Kramers-Dublett mit den Wellenfunktionen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und beschreiben die Aufspaltung dieses Dubletts in einem äußeren Magnetfeld durch einen Spin-Hamiltonoperator mit dem effektiven Spin $S'=1/2$.Die g-Faktoren lauten dann:

$$g_{\parallel} = 2\langle t_1 | \sum_i (\ell_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle = 2g_0 + 4\frac{k_z \cdot x}{(1+x^2)^{1/2}}$$

$$g_{\perp} = 2\langle t_1 | \sum_i (\ell_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_2 \rangle = 0,$$

wobei

$$k_z = -\frac{1}{2i}\langle e_z | \ell_z | e_{-z} \rangle . \tag{12}$$

Aus $g_{\perp}=0$ folgt, daß das Dublett in erster Näherung nicht aufgespaltet wird, wenn die Richtung des äußeren Magnetfeldes in die x- oder y-Achse des Moleküls weist. Ist das Magnetfeld aber parallel zur z-Achse, dann findet zwar eine Aufspaltung des Dubletts statt, aber die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet, wie aus folgenden Matrixelementen zu ersehen ist:

$$\langle t_1 | \sum_i (\vec{\ell}_i + g_0 \vec{s}_i) | t_2 \rangle = 0. \tag{13}$$

Es ist daher weder in $\sigma$- noch in $\pi$-Polarisation des HF-Magnetfeldes ein Übergang möglich.

Wie sich zeigen wird, ist es notwendig, das nächst höhere Niveau mit der Wellenfunktion $|t_3\rangle$ und der Energie $-\delta$ mit in die Beschreibung durch den Spin-Hamiltonoperator einzubeziehen. Wir ordenen den Wellenfunktionen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und $|t_3\rangle$ einen effektiven Spin $S'=1$ zu, mit den Eigenwerten $M=1, -1$ und $0$ des Spinoperators $S'_z$. Für die g-Faktoren und die Nullfeldaufspaltung erhalten wir dann:

$$H(S') = g_{\parallel}\beta S'_z H_z + g_{\perp}\beta(S'_x H_x + S'_y H_y) + \frac{1}{3}D(3S'^2_z - S'(S'+1)) \tag{14}$$

$$g_{\parallel} = \langle t_1 | \sum_i (\ell_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle = g_0 + 2\cdot\frac{k_z \cdot x}{(1+x^2)^{1/2}}$$

$$g_{\perp} = \sqrt{2}\langle t_1 | \sum_i (\ell_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_3 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} g_0 \left[1 + \frac{1}{(1+x^2)^{1/2}}\right]^{1/2}$$

$$D = -\xi\left[\left(1 + \frac{1}{x^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{x}\right], \quad x = \frac{(-\xi)}{\delta}, \quad \xi < 0.$$

Die Beschreibung durch den effektiven Spin $S'=1$ bringt keine Veränderung für den Fall, daß das Magnetfeld in die z-Richtung weist. Wegen des Verschwindens der Matrixelemente in (13) ist auch jetzt kein Übergang zwischen den Zuständen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ des Dubletts möglich. Eine Änderung tritt jedoch für den Fall ein, daß das Magnetfeld senkrecht zur z-Achse steht. Das Resultat $g_\perp \neq 0$ in (14) hat nun eine Aufspaltung des Dubletts zur Folge. Weist das Magnetfeld in die x-Richtung, so erhält man für den effektiven Triplettzustand folgende Energieniveaus und Wellenfunktionen (Abb. 4, S. 35):

(15)
$$E_1 = \frac{D}{2} + \sqrt{\frac{D^2}{4} + g_\perp^2 \beta^2 H^2}: \qquad |r_1\rangle = \cos\gamma\,|s_1\rangle + \sin\gamma\,|s_{-1}\rangle$$

$$E_0 = D: \qquad |r_0\rangle = |s_0\rangle$$

$$E_{-1} = \frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} + g_\perp^2 \beta^2 H^2}: \qquad |r_{-1}\rangle = -\sin\gamma\,|s_1\rangle + \cos\gamma\,|s_{-1}\rangle$$

wobei nach (14) $D<0$ ist. Die Wellenfunktionen $|s_i\rangle, (i=\pm1,0)$ und $\gamma$ sind definiert durch:

$$|s_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|t_1\rangle + |t_2\rangle\right) + |t_3\rangle\right]$$

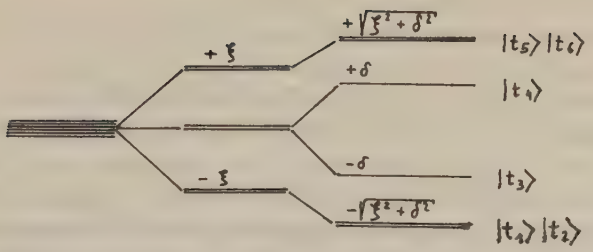
$$|s_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|t_1\rangle - |t_2\rangle\right]$$

$$|s_{-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|t_1\rangle + |t_2\rangle\right) - |t_3\rangle\right]$$

$$\operatorname{tg}\gamma = \left(1 + \frac{1}{y^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{y}\,, \qquad y = \frac{(-D)}{2 g_\perp \beta H}\,.$$

Die Wellenfunktionen $|s_i\rangle, (i=\pm1,0)$ sind Eigenfunktionen des effektiven Spinoperators $S'_x$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit B für einen Quantenübergang zwischen den Zuständen $|r_0\rangle, |r_1\rangle$ des tiefsten Dubletts verschwindet in $\pi$-Polarisation des HF-Magnetfeldes, jedoch nicht in $\sigma$-Polarisation. In diesem Fall beträgt die relative Übergangswahrscheinlichkeit:




achsiales Feld + Spin-Bahn-Kopplung + rhombische Verzerrung

Abb. 3: Aufspaltung des $^3E_{2g}$-Grundzustandes von Chromocen

$$\mathcal{B} = |\langle r_{-1}| \sum_i (\vec{l}_i + g_0 \vec{s}_i)\cdot \vec{h}_1 | r_0\rangle|^2$$
$$= \frac{1}{4}\left[ g_{\parallel}^2 (1+\sin 2\gamma)(1-\cos\theta) + g_{\perp}^2 (1-\sin 2\gamma)(1+\cos 2\theta)\right] .$$

Der Winkel $\theta$ gibt dabei die Richtung des HF-Magnetfeldes an. Der Einheitsvektor $h_1$ in dieser Richtung hat die Komponenten:

$$\vec{h}_1 = (0,\ \cos\theta,\ \sin\theta) .$$

Aus dem bekannten Wert für das effektive magnetische Moment $\mu = 3.02 \pm 0.16\,\beta$, der Formel

(16) $$\mu_{eff} = \left\{ \frac{1}{3}\left(g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2\right) S(S+1)\right\}^{1/2}$$

und den Formeln (14) für die g-Faktoren kann man die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung abschätzen. Da die Orbitale $e_{2g}$ nach den Ergebnissen in Tabelle 3 (i=20) überwiegend 3d-Metallcharakter besitzen, vernachlässigen wir die Ligandenbeiträge des Matrixelementes in (12) und setzen $k_2 = (c_2)^2$, wobei $c_2$ der Koeffizient der 3d-Orbitale in dem Molekülorbital $e_{2g}$ ist. Mit diesem Wert für $k_2$ kann man mit Hilfe der Formel (16) die g-Faktoren und die Nullfeldaufspaltung D berechnen. Die Resultate sind in Tabelle 10 angegeben.

Tab. 10: Chromocen ,(in $cm^{-1}$)

| x | $k_2$ | $g_\parallel$ | $g_\perp$ | D | $\delta$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.32 | 0.81 | 2.49 | 1.97 | 37.2 | 582 |

Der Wert für $\delta$ kann aus $\delta=\xi/x$ und $\xi=\langle e_2|\xi(r)|e_2\rangle=k_2\cdot\xi_0$ ($\xi_0$ =222 $cm^{-1}$ für $Cr^+$ ) bestimmt werden. $\delta$ liegt noch innerhalb des Bereiches 270 $cm^{-1}<\delta<610$ $cm^{-1}$,der für das Ferricenium-Kation $Fe(C_5H_5)_2^+$ von Prins [50] in verschiedenen Lösungen gefunden wurde.

Ein Magnetfeld mit einer Feldstärke von 10 000 Gauß, dessen Richtung in die x- oder y-Achse weist,führt zu einer Aufspaltung des tiefsten Dubletts von etwa 0.02 bis 0.03 $cm^{-1}$. Bei dieser Feldstärke muß also ein HF-Magnetfeld von $\nu$=600 MHz bis 900 MHz eingestrahlt werden,um ein ESR-Signal zu beobachten.Frühere Messungen,die im X-Band ($\nu\sim10$ GHz) und im Q-Band ($\nu\sim37$ GHz) durchgeführt wurden,konnten daher wegen der schwachen Aufspaltung des Dubletts im Falle $H\perp z$ zu keinem ESR-Übergang führen.Außerdem sind im X-Band nur Messungen bis zu einer Feldstärke von etwa 4 000 Gauß möglich.

Wegen des geringen Energieabstandes des tiefsten Dubletts $|t_1\rangle,|t_2\rangle$ zu den angeregten Zuständen $|t_i\rangle$(i=3,4,5,6) ist mit einer schnellen Relaxation aufgrund der Spin-Gitter-Relaxation und damit mit einer starken Linienverbreitung des ESR-Signals zu rechnen [52].

Wir beschränkten uns bisher auf die Konfiguration $^3E_{2g}((e_{2g})^3(a_{1g})^1)$ des Grundzustandes.Durch die Operatoren $H'$ und $H''$ können dem Grundzustand angeregte Zustände beigemischt werden.Solche angeregte Konfigurationen sind $^3A_{2g}((e_{2g})^2(a_{1g})^2)$ und $^1A_{1g}((e_{2g})^4)$.Die Anregungsenergien dürften bei einigen tausend $cm^{-1}$ liegen.Eine entsprechende Bande für den Übergang $^3E_{2g}\longrightarrow{}^3A_{2g}$ ist im Absorptionsspektrum von Chromocen nicht zu finden [53].In erster Ordnung haben diese angeregten Zustände keine Wirkung auf die g-Faktoren,da die Matrixelemente des Bahndrehimpulsoperators innerhalb der Zustände

$^3E_{2g}$ und $^3A_{2g}$ bzw. $^1A_{1g}$ verschwinden. Weitere angeregte Zustände entstehen durch die Anregung eines Elektrons aus den Orbitalen $e_{2g}$ und $a_{1g}$ in das Orbital $e_{1g}$. Aus den Ergebnissen in Tabelle 3 ist zu sehen, daß die Anregungsenergien bei $\epsilon(e_{1g})-\epsilon(e_{2g})=$ 24 000 $cm^{-1}$ liegen. Im Absorptionsspektrum von Chromocen beobachtet man eine schwache und breite Bande bei 22 000 $cm^{-1}$, die diesen Übergängen zugeornet werden kann [33]. Wegen der hohen Anregungsenergie dürfen wir diese Zustände im Rahmen der hier möglichen Genauigkeit bei der Berechnung der g-Faktoren vernachlässigen.

Die starke Anisotropie der g-Faktoren steht im Einklang mit einer großen Pseudokontaktverschiebung an den Methylprotonen von 1,1'-Dimethylchromocen, wie sie von Rettig und Drago [6] beobachtet wurde. Pseudokontaktverschiebungen werden verursacht durch dipolare Elektron-Proton-Wechselwirkungen. Die gemessene Verschiebung liegt bei etwa 4 000 Hz und entspricht einer Anisotropie von $(g_{\parallel}-g_{\perp})\simeq 2$. Die von uns berechneten g-Faktoren ergeben einen kleineren Wert $(g_{\parallel}-g_{\perp})\simeq 0.5$. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Berechnung des geometrischen Faktors der Methylprotonen meist sehr ungenau ist [50].

## V. Ferrocen

Ferrocen ist im Grundzustand diamagnetisch. Der Grundzustand bildet also einen Singulettzustand. Nach den Ergebnissen der MO-Rechnung (Tab. 4) lautet die Konfiguration dieses Zustandes $^1A_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2)$. Angeregte Triplett- und Singulettzustände entstehen durch die Anregung eines Elektrons aus dem Niveau $e_{2g}$ oder $a_{1g}$ (i=20 oder i=19 in Tab. 4) in das nächst höher gelegene Niveau $e_{1g}$ (i=18 in Tab. 4). Man erhält auf diese Weise drei angeregte Triplettzustände und drei angeregte Singulettzustände. Die Konfigurationen und Anregungsenergien dieser Zustände sind in Tab. 11 angegeben. Die Anregungsenergien setzen sich zusammen aus den Einelektronenenergien $\epsilon_i$ und den Integralen der Elektronenwechselwirkung, ausgedrückt durch die Racah-Parameter B und C (vgl. Kap. II). Berücksichtigt man außerdem die Konfigurationswechselwirkung der angeregten Zustände gleicher Symmetrie $E_{1g}$, so erhält man folgende Anregungsenergien:

$$(17)\quad \Delta^1E_{1g}^{\pm} = \epsilon_1 - \frac{\epsilon_0+\epsilon_2}{2} + 6B - C \pm \frac{1}{2}\sqrt{384B^2 + (\epsilon_2-\epsilon_0+6B)^2}$$

$$\Delta^3E_{1g}^{\pm} = \epsilon_1 - \frac{\epsilon_0+\epsilon_2}{2} - B - 3C \pm \frac{1}{2}\sqrt{96B^2 + (\epsilon_2-\epsilon_0+16B)^2}\,.$$

Durch Vergleich mit dem von Prins [53] gemessenen Absorptionsspektrum von Ferrocen ist es möglich, die Einelektronenenergien $\epsilon_i$ und die Racah-Parameter B und C in (17), mit der üblichen Einschränkung C=4B (vgl. Kap. II), zu bestimmen. Die im Absorptionsspektrum auftretenden Banden bei 22 000 $cm^{-1}$, 23 700 $cm^{-1}$ und 31 000 $cm^{-1}$ wurden von Prins [53] den Übergängen $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_{1g}^-$, $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_{2g}$ und $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_{1g}^+$ zugeordnet. Mit der oben genannten Einschränkung für die Racah-Parameter kann man aus den bekannten Anregungsenergien dieser drei Übergänge die Einelektronenenergien $\epsilon_1-\epsilon_0$, $\epsilon_0-\epsilon_2$ und den Racah-Parameter B berechnen. Die Werte für diese Parameter sind zusammen

Tab. 11: Konfigurationen und Anregunsenergien der angeregten Singulett- und Triplettzustände von Ferrocen, ohne Konfigurationswechselwirkung der Zustände gleicher Symmetrie

| Symmetrie | Konfiguration | Anregungs-energie |
|---|---|---|
| $^1A_{1g}$ | $\lvert e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert$ | 0 |
| $^3E_{1g}(1)$ | $\lvert e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 e_1 \rvert$ | $7B-3C+(\epsilon_1-\epsilon_0)$ |
| $^3E_{2g}$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert e_1 \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert + \lvert e_{-1} \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert]$ | $-9B-3C+(\epsilon_1-\epsilon_2)$ |
| $^3E_{1g}(2)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert e_1 \bar{e}_{-2} e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert + \lvert e_{-1} \bar{e}_2 e_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert]$ | $-9B-3C+(\epsilon_1-\epsilon_2)$ |
| $^1E_{1g}(1)$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}[\lvert e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 e_1 \rvert - \lvert e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{e}_1 \rvert]$ | $9B-C+(\epsilon_1-\epsilon_0)$ |
| $^1E_{2g}$ | $\frac{1}{2}[-\lvert e_1 e_2 \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert + \lvert e_{-1} e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert + \lvert \bar{e}_1 e_2 \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert - \lvert \bar{e}_{-1} e_{-2} e_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert]$ | $-9B-C+(\epsilon_1-\epsilon_2)$ |
| $^1E_{1g}(2)$ | $\frac{1}{2}[-\lvert e_1 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert + \lvert e_{-1} e_2 \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert + \lvert \bar{e}_1 e_{-2} e_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert - \lvert \bar{e}_{-1} e_2 \bar{e}_2 e_{-2} a_1 \bar{a}_1 \rvert]$ | $3B-C+(\epsilon_1-\epsilon_2)$ |

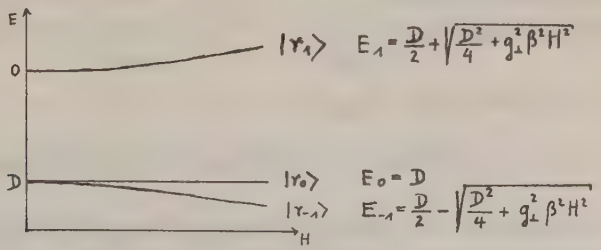



Abb. 4: Aufspaltung des effektiven Triplettzustandes von Chromocen und Ferrocen durch ein Magnetfeld $H \perp z$, mit $D<0$

mit den Einelektronenenergien,die die MO-Rechnung liefert,in Tabelle 12 angegeben.

Tab. 12: Gemessene und berechnete Werte für die Orbitalenergien von Ferrocen, (in $cm^{-1}$)

| | Theorie | Experiment |
|---|---|---|
| $\epsilon_1 - \epsilon_0$ | 17 600 | 22 300 |
| $\epsilon_0 - \epsilon_2$ | 5 400 | 6 700 |
| B | | 410 |

Mit den experimentellen Werten in Tabelle 12,die wir aus den Anregungsenergien der angeregten Singulettzustände gewonnen haben,lassen sich nun auch die Anregungsenergien der angeregten Triplettzustände nach den Formeln in (17) und Tabelle 11 bestimmen.Wir erhalten für die Übergänge $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3E_{1g}^-$, $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3E_{2g}$ und $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3E_{1g}^+$ die Anregungsenergien 18 300 $cm^{-1}$, 20 400 $cm^{-1}$ und 22 210 $cm^{-1}$(Abb. 5).

Wir verwenden für den tiefsten angeregten Triplettzustand,der zweifach bahnentartet und dreifach spinentartet ist,folgende Basisfunktionen:

$$(18) \qquad |i\rangle = {}^3C^-(1)|i'\rangle + {}^3C^-(2)|i''\rangle \quad , \qquad i = 1,2,3,4,5,6.$$

Hier sind $|i'\rangle$ bzw. $|i''\rangle$ (i=1,2,3,4,5,6) die Basisfunktionen der Triplettzustände $|^3E_{1g}(1)\rangle$ bzw. $|^3E_{1g}(2)\rangle$ in Tabelle 11.

(19) Basis von $^3E_{1g}(1)$:

$$|1'\rangle = |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 e_1|\,, \quad |2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 e_1| + |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{e}_1|\right], \quad |3'\rangle = |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 \bar{e}_1|,$$

$$|4'\rangle = |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 e_{-1}|\,, \quad |5'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 e_{-1}| + |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} a_1 \bar{e}_{-1}|\right], \quad |6'\rangle = |e_2 e_{-2} \bar{e}_2 \bar{e}_{-2} \bar{a}_1 \bar{e}_{-1}|.$$

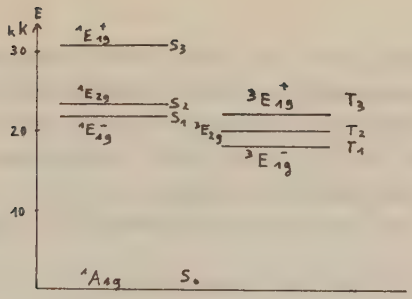



Abb. 5: Angeregte Singulett- und Triplettzustände von Ferrocen, (in kK)

(20) Basis von $^3E_{1g}(2)$ :

$$|1''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[-|e_1\bar{e}_{-1}e_2e_{-2}a_1\bar{e}_1| + |e_{-1}\bar{e}_2e_2e_{-2}a_1\bar{a}_1|\right]$$

$$|2''\rangle = \frac{1}{2}\left[-|\bar{e}_1\bar{e}_{-1}e_2e_{-2}a_1\bar{a}_1| - |e_1\bar{e}_{-1}\bar{e}_2e_{-2}a_1\bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1}\bar{e}_2e_2e_{-2}a_1\bar{a}_1| + |e_{-1}\bar{e}_2e_2\bar{e}_{-2}a_1\bar{a}_1|\right]$$

$$|3''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[-|\bar{e}_1\bar{e}_{-1}\bar{e}_2e_{-2}a_1\bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1}\bar{e}_2e_2\bar{e}_{-2}a_1\bar{a}_1|\right]$$

$$|4''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|e_1\bar{e}_2e_2e_{-2}a_1\bar{a}_1| + |e_{-1}\bar{e}_{-2}e_2e_{-2}a_1\bar{a}_1|\right]$$

$$|5''\rangle = \frac{1}{2}\left[|\bar{e}_1\bar{e}_2e_2e_{-2}a_1\bar{a}_1| + |e_1\bar{e}_2e_2\bar{e}_{-2}a_1\bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1}\bar{e}_{-2}e_2e_{-2}a_1\bar{a}_1| + |e_{-1}\bar{e}_{-2}\bar{e}_2e_{-2}a_1\bar{a}_1|\right]$$

$$|6''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\bar{e}_1\bar{e}_2e_2\bar{e}_{-2}a_1\bar{a}_1| + |\bar{e}_{-1}\bar{e}_{-2}\bar{e}_2e_{-2}a_1\bar{a}_1|\right].$$

Die Koeffizienten $^3c^{\pm}(1), ^3c^{\pm}(2)$ erhält man aus der Konfigurationswechselwirkung der angeregten Triplettzustände in Tabelle 11:

$$|^3E_{1g}^{\pm}\rangle = {}^3c^{\pm}(1)\,|^3E_{1g}(1)\rangle + {}^3c^{\pm}(2)\,|^3E_{1g}(2)\rangle$$

$$({}^3c^{\pm}(1),\ {}^3c^{\pm}(2)) = {}^3N^{\pm}\left(-2\sqrt{6}B\ ,\ \Delta^3E_{1g}(1) - \Delta^3E_{1g}^{\pm}\right)$$

$${}^3N^{\pm} = \left(24B^2 + (\Delta^3E_{1g}(1) - \Delta^3E_{1g}^{\pm})^2\right)^{-1/2}.$$

Alle Bemühungen, ein ESR-Signal im tiefsten angeregten Triplettzustand von Ferrocen zu beobachten, blieben bisher erfolglos. Wir untersuchen daher, wie im Falle des Grundzustandes

von Chromocen (Kap. IV),die Aufspaltung dieses bahnentarteten Triplettzustandes durch das Zusammenwirken von Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt.An Hand des Aufspaltungsbildes diskutieren wir,unter welchen Bedingungen ein ESR-Übergang in diesem Zustand möglich ist.

Der gesamte Hamiltonoperator lautet

$$H = H_0 + H' + H'' \quad ,$$

mit $H_0$ als ungestörten Hamiltonoperator und $H'$ als Operator der rhombischen Verzerrung.$H''$ ist der Operator der Spin-Bahn-Kopplung (vgl. Kap. III, Gl. (2)).Wir nehmen wieder,wie bei Chromocen,die Störung $H'$ und $H''$ von derselben Größenordnung an und berechnen daher die Matrixelemente von $H'+H''$innerhalb der Basisfunktionen (18) des tiefsten angeregten Triplettzustandes.

Da $H'$ mit dem Spinoperator $S_z$ vertauschbar ist,verschwinden alle Matrixelemente zwischen Basisfunktionen,die zu verschiedenen Eigenwerten von $S_z$ gehören.Aus den Eigenwerten der Basisfunktionen

$$S_z|1\rangle = |1\rangle \qquad S_z|2\rangle = 0 \qquad S_z|3\rangle = -|3\rangle$$

$$S_z|4\rangle = |4\rangle \qquad S_z|5\rangle = 0 \qquad S_z|6\rangle = -|6\rangle$$

kann man ableiten,daß die Matrix von $H'$ in der Darstellung der Basisfunktionen in drei zweidimensionale Untermatrizen zerfällt.Wegen der Vertauschbarkeit von $H'$ mit dem Spinoperator S haben diese Untermatrizen außerdem die gleichen Matrixelemente und damit dieselben Eigenwerte.Die rhombische Verzerrung $H'$ führt also zu einer Aufspaltung des tiefsten Triplettzustandes in zwei Energieniveaus,von denen jedes dreifach entartet ist.Es liegt jedoch keine Bahnentartung mehr vor,wie man aus den folgenden Eigenfunktionen von $H'$ ablesen kann:

(21)

$$E = -\delta: \quad \begin{cases} |\hat{1}\rangle = \cos\gamma\,|1\rangle + \sin\gamma\,|4\rangle \\ |\hat{2}\rangle = \cos\gamma\,|2\rangle + \sin\gamma\,|5\rangle \\ |\hat{3}\rangle = \cos\gamma\,|3\rangle + \sin\gamma\,|6\rangle \end{cases}$$

$$E = +\delta: \quad \begin{cases} |\hat{4}\rangle = -\sin\gamma\,|1\rangle + \cos\gamma\,|4\rangle \\ |\hat{5}\rangle = -\sin\gamma\,|2\rangle + \cos\gamma\,|5\rangle \\ |\hat{6}\rangle = -\sin\gamma\,|3\rangle + \cos\gamma\,|6\rangle \end{cases}$$

In der Darstellung der neuen Basisfunktionen (21) ist die Matrix von H' eine Diagonalmatrix. Der Winkel $\gamma$ bleibt dabei undefiniert, da auch der Operator H' nicht explizit angegeben wurde. (In den später folgenden Ausdrücken für die Nullfeldaufspaltung und die g-Faktoren taucht dieser Winkel $\gamma$ nicht mehr auf). Bildet man mit den neuen Basisfunktionen in (21) die Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung H'', so liefern die Eigenvektoren und Eigenwerte der gesamten Matrix H'+H'' die Aufspaltung der Energieniveaus und die dazugehörigen Wellenfunktionen:

(22) $E = -\sqrt{\delta^2+F^2}$: $\quad \begin{cases} |t_1\rangle = \cos\varphi\,|\hat{1}\rangle + i\sin\varphi\,|\hat{4}\rangle \\ |t_2\rangle = \cos\varphi\,|\hat{3}\rangle - i\sin\varphi\,|\hat{6}\rangle \end{cases}$

$E = -\delta$: $\quad |t_3\rangle = |\hat{2}\rangle$

$E = +\delta$: $\quad |t_4\rangle = |\hat{5}\rangle$

$E = +\sqrt{\delta^2+F^2}$ $\quad \begin{cases} |t_5\rangle = i\sin\varphi\,|\hat{1}\rangle + \cos\varphi\,|\hat{4}\rangle \\ |t_6\rangle = -i\sin\varphi\,|\hat{3}\rangle + \cos\varphi\,|\hat{6}\rangle \end{cases}$

Hier sind $\varphi$ und F definiert durch

$$tg\,\varphi = \frac{1}{x} - \sqrt{\frac{1}{x^2}+1}\quad , \quad x = \frac{F}{\delta}$$

$$F = \frac{1}{2}\zeta_0\left[ ({}^3c^-(1))^2 \cdot c_1^2 - ({}^3c^-(2))^2 (2c_2^2 + c_1^2)\right],\ \zeta > 0 .$$

$\varphi$ kann Werte zwischen $0^\circ$ und $-45^\circ$ annehmen.

Die Aufspaltung des tiefsten angeregten Triplettzustandes von Ferrocen entspricht damit der Aufspaltung des Grundzustandes von Chromocen (vgl. Abb. 3 und die Gl. (11)). Es läßt sich auch jetzt wieder zeigen, daß die Zustände $|t_1\rangle$ und $|t_2\rangle$ bzw. $|t_5\rangle$ und $|t_6\rangle$ in (22) je ein Kramers-Dublett bilden. Die Zustände $|t_3\rangle$ und $|t_4\rangle$ in (22) stellen je ein Kramers-Singulett dar.

An Hand der Aufspaltung (22) soll nun diskutiert werden, unter welchen Bedingungen ein ESR-Übergang zu erwarten ist. Wir betrachten zunächst wieder nur das tiefstgelegene Kramers-Dublett mit der Energie $-\sqrt{\delta^2+F^2}$. Da die Anregungsenergie zum nächst höheren Niveau $\sqrt{\delta^2+F^2} - \delta$ beträgt, die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $Fe^+$ bei 368 $cm^{-1}$ liegt [42] *) und wir $\delta$ von derselben Größenordnung angenommen haben, ist die Anregungsenergie für einen ESR-Übergang zum Niveau $|t_3\rangle$ unter normalen Bedingungen zu groß. Beschränkt man sich auf das Kramers-Dublett mit den Wellenfunktionen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und beschreibt die Aufspaltung dieses Dubletts in einem äußeren Magnetfeld durch einen Spin-Hamiltonoperator mit dem effektiven Spin $S' = 1/2$, so erhält man für die g-Faktoren folgende Ausdrücke:

(23)
$$g_\parallel = 2\cdot\langle t_1 | \sum_i (\ell_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1\rangle = 2g_0 - 2\,\frac{G\cdot x}{(1+x^2)^{1/2}}$$

$$g_\perp = 2\langle t_1 | \sum_i (\ell_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_2\rangle = 0, \quad x = \frac{F}{\delta},$$

$$G = \left[ ({}^3c^-(1))^2 c_1^2 + ({}^3c^-(2))^2 (2c_2^2 - c_1^2)\right].$$

---

*) Lit. 42. Der Einfachheit halber verwenden wir hier für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante den Wert der $d^n$-Konfiguration des monopositiven Metall-Kations im Grundzustand.

Die Koeffizienten $c_1$, $c_o$ und $c_2$ sind die Koeffizienten der 3d-Orbitale in den Molekülorbitalen $e_{1g}$, $a_{1g}$ und $e_{2g}$ (i=18,19,20 in Tabelle 4). Das Auftreten dieser Koeffizienten in den Ausdrücken in (23) entspricht der Tatsache, daß wir auch hier bei der Berechnung der Matrixelemente der Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung und des Operators der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld nur die Einzentrenintegrale des Zentralatoms berücksichtigt haben. Die Gründe dafür wurden bereits in Kap. III angegeben. ${}^3c^{\pm}(i)$ (i=1,2) sind die Koeffizienten, die sich aus der Konfigurationswechselwirkung ergeben (S. 37).

Aus $g_\perp = 0$ in (23) folgt wie bei Chromocen, daß das Kramers-Dublett $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ in erster Näherung nicht aufgespaltet werden kann, wenn die Richtung des äußeren Magnetfeldes in die x- oder y-Achse des Moleküls weist. Liegt das Magnetfeld parallel zur z-Achse, so findet eine Aufspaltung statt, aber die Übergangswahrscheinlichkeit für einen ESR-Übergang verschwindet. Dies folgt aus dem Verschwinden folgender Matrixelemente (vgl. Gl. (13)):

$$\langle t_1 | \sum_i (\vec{\ell}_i + g_o \vec{s}_i) | t_2 \rangle = 0. \tag{24}$$

Berücksichtigt man auch das nächst höher gelegene Niveau $|t_3\rangle$ mit der Energie $-\delta$ in der Beschreibung durch den Spin-Hamiltonoperator und ordnet den Wellenfunktionen $|t_1\rangle$, $|t_2\rangle$ und $|t_3\rangle$ einen effektiven Spin $S'=1$ zu, mit den Eigenwerten M=1, -1 und 0 des Spinoperators $S'_z$, so erhält man für die g-Faktoren und die Nullfeldaufspaltung:

$$H(S') = g_\parallel \beta S'_z H_z + g_\perp \beta (S'_x H_x + S'_y H_y) + \frac{1}{3} D \left(3 S'^2_z - S'(S'+1)\right), \tag{25}$$

$$g_\parallel = \langle t_1 | \sum_i (\ell_z(i) + g_o s_z(i)) | t_1 \rangle = g_o - \frac{G \cdot x}{(1+x^2)^{1/2}}$$

$$g_\perp = \sqrt{2} \langle t_1 | \sum_i (\ell_x(i) + g_o s_x(i)) | t_3 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} g_o \left(1 + \frac{1}{(1+x^2)^{1/2}}\right)^{1/2}$$

$$D = -F \left[ \left(1 + \frac{1}{x^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{x} \right], \quad x = \frac{F}{\delta}.$$

Auch hier bringt die Beschreibung durch den effektiven Spin $S'=1$ keine Veränderung für den Fall, daß das Magnetfeld in die z-Richtung weist. Aus dem Verschwinden der Matrixelemente des Operators der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld in (24) folgt, daß kein Quantenübergang zwischen den Zuständen $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ des Kramers-Dubletts möglich ist. Wegen $g_\perp \neq 0$ findet jedoch jetzt eine Aufspaltung des Dubletts statt, wenn das Magnetfeld in die x- oder y-Achse des Moleküls weist. Liegt das Magnetfeld parallel zur x-Richtung, so erhält man für den effektiven Triplettzustand dieselben Ausdrücke für die Energieniveaus und Wellenfunktionen, die wir für Chromocen in Gl. (15) angegeben haben. Auch die Übergangswahrscheinlichkeit läßt sich auf dieselbe Weise berechnen (S. 31). In diesen Ausdrücken sind nur die Werte für $g_\parallel$ und $g_\perp$, sowie für D, $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ und $|t_3\rangle$ einzusetzen, die für Ferrocen berechnet wurden und in (22) und (25) angegeben sind. *)

Im Gegensatz zu Chromocen ist es jedoch bei Ferrocen nicht möglich, die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung $\delta$ abzuschätzen, da das effektive magnetische Moment des angeregten Triplettzustandes nicht bekannt ist. Der Wert für $\delta$ dürfte in dem Bereich $100\ cm^{-1} < \delta < 1\,000\ cm^{-1}$ liegen. Der für Chromocen berechnete Wert von $\delta$ lag nach den Ergebnissen in Kap. IV bei $582\ cm^{-1}$. Als Wertebereich von $\delta$ für das Ferricenium-Kation $Fe(C_5H_5)_2^+$ in verschiedenen Lösungen wurde von Prins [50] $270\ cm^{-1} < \delta < 610\ cm^{-1}$ angegeben.

Die g-Faktoren und die Nullfeldaufspaltung D in (25) wurden für verschiedene Werte von $\delta$ berechnet und in Tabelle 13 angegeben. Die Größen F und G in (25) setzen sich aus den Einelektronenenergien $\epsilon_i$, dem Racah-Parameter B, der Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $Fe^+$ $\zeta_0 = 368\ cm^{-1}$ [42] und den 3d-Koeffizienten $c_1$ und $c_2$ der Molekülorbitale $e_{1g}$ und $e_{2g}$ zusammen. Für die Parameter $\epsilon_1 - \epsilon_0$, $\epsilon_0 - \epsilon_2$ und B verwenden wir die experi-

*) vgl. Abb. 3 (S. 31) und Abb. 4 (S. 35).

Tab. 13: Ferrocen, (in $cm^{-1}$)

| $\delta$ | 100 | 500 | 1 000 |
|---|---|---|---|
| x | -0.128 | -0.0256 | -0.0128 |
| $g_\parallel$ | 3.29 | 2.0256 | 2.0128 |
| $g_\perp$ | 1.99 | 2.00 | 2.00 |
| D | -62 | -16 | -5 |
| $\Delta$ | 0.014 | 0.054 | 0.16 |

mentellen Werte aus Tabelle 12. Die Koeffizienten $c_1$ und $c_2$ werden den Ergebnissen der MO-Rechnung in Tabelle 4 entnommen. In Tabelle 13 ist auch die Aufspaltung $\Delta$ des tiefsten Kramers-Dubletts $|\Psi_A\rangle, |\Psi_B\rangle$ *) für den Fall $H \perp z$ bei 10 000 Gauß Feldstärke in $cm^{-1}$ angegeben. Die angegebenen Aufspaltungen entsprechen einer Frequenz von $\nu$=420 MHz für $\delta$=100 $cm^{-1}$, $\nu$=1.6 GHz für $\delta$=500 $cm^{-1}$ und $\nu$=4.8 GHz für $\delta$=1 000 $cm^{-1}$. Der wahrscheinlichste Wert dürfte bei $\nu$=1.6 GHz für $\delta$=500 $cm^{-1}$ liegen. Wir schließen dies aus den Werten $\delta$, die für Chromocen (Kap. IV) und das Ferricenium-Kation $Fe(C_5H_5)_2^+$ [50] gefunden wurden.

Müller-Goldegg und Voitländer [13] versuchten, ein ESR-Spektrum im tiefsten angeregten Triplettzustand von Ferrocen zu erhalten. Sie konnten aber keinerlei Anzeichen eines Absorptionsüberganges finden. Diese Tatsache steht im Einklang mit den von uns gefundenen Ergebnissen (Tab. 13), nach denen ein ESR-Übergang weder im X- ($\nu \sim 9$ GHz) noch im Q-Band ($\nu \sim 37$ GHz) möglich ist. Zudem werden Messungen im X-Band nur bis zu einer Feldstärke von etwa 4 000 Gauß durchgeführt.

Das Ausbleiben eines ESR-Signals im tiefsten angeregten Triplettzustand von Ferrocen wurde von Müller-Goldegg und Voitländer [13] zum Anlaß genommen, das "Phosphoreszenzverhalten" von Ferrocen selbst eingehender zu untersuchen. Denn aus der begrenzten Lebensdauer des angeregten Triplettzustandes können sich zusätzliche Schwierigkeiten für die Beobachtbarkeit eines

*) vgl. Kap. IV, Gl. (15).

ESR-Überganges ergeben. Nach Blochinzew [54] ist die Lebensdauer für elektrische Dipolstrahlung (spontane Emission) gegeben durch:

$$\tau = \frac{3c^3\hbar}{32\pi^3\nu^3 \cdot \Sigma |\vec{D}_{mn}|^2}, \qquad (26)$$

wobei $D_{mn}$ das Matrixelement für den Vektor des elektrischen Moments zwischen den Zuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ ist:

$$\vec{D}_{mn} = -\langle m | e\vec{r} | n \rangle .$$

Die Summe in (26) wird über alle Polarisationsrichtungen ausgeführt. Da die Anregungsenergie des tiefsten Triplettzustandes bei 20 000 $cm^{-1}$ liegt (vgl. Abb. 5), erhalten wir für $\nu \approx 5.7\ 10^{14}\ sec^{-}$ $D_{mn}$ ist der Größenordnung nach gleich -ea, wo a den Atomradius bedeutet, so daß $|D_{mn}| \approx 2 \cdot 10^{-18}$*). Damit finden wir $\tau \approx 10^{-8}$ sec. Besitzt das Molekül ein Inversionszentrum, wie im Falle des Ferrocens, so sind elektrische Dipolstrahlungsübergänge aus Symmetriegründen verboten. Die Übergangswahrscheinlichkeit für magnetische Dipolstrahlung oder elektrische Quadrupolstrahlung ist etwa um den Faktor $(2\pi a/\lambda)^2$ kleiner als für elektrische Dipolstrahlung, was bei einer Quantenenenergie von 20 000 $cm^{-1}$ etwa dem Faktor $10^{-6}$ entspricht [54]. Die Lebensdauer für diese Übergänge liegt demnach bei $10^{-2}$ sec. Schwingungen des Moleküls (z.B. dynamischer Jahn-Teller-Effekt bei bahnentarteten Zuständen) führen zu einer zeitabhängigen Verzerrung der $D_{5d}$-Symmetrie des Moleküls. Dadurch wird das Verbot für elektrische Dipolstrahlung zum Teil wieder aufgehoben. Die Lebensdauer für angeregte Zustände ist daher kürzer als $10^{-2}$ sec und länger als $10^{-8}$ sec. Bisher haben wir jedoch noch nicht berücksichtigt, daß Übergänge aus dem angeregten Triplettzustand in den Singulett-Grundzustand Spin-verboten sind. Durch Spin-Bahn-Kopplung können dem angeregten Triplettzustand Singulettzustände beigemischt werden. Die gestörte Wellenfunktion des Triplettzustandes lautet:

---

*) cgs-Einheiten.

$$(27)\quad |^3E_{1g}^{-\prime}\rangle = |^3E_{1g}^{-}\rangle + \sum_{+,-} |^1E_{1g}^{\pm}\rangle \frac{\langle ^1E_{1g}^{\pm}|H_1|^3E_{1g}^{-}\rangle}{(\Delta^3E_{1g}^{-} - \Delta^1E_{1g}^{\pm})} + |^1E_{2g}\rangle \frac{\langle ^1E_{2g}|H_1|^3E_{1g}^{-}\rangle}{(\Delta^3E_{1g}^{-} - \Delta^1E_{2g})} ,$$

mit $H_1$ als Operator der Spin-Bahn-Kopplung (Gl.(1) in Kap.III). Beschränkt man sich in (27) auf den nächst gelegenen Singulettzustand $|^1E_{1g}^{-}\rangle$ (vgl. Abb. 5),so erhält man für die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes:

$$\tau = \frac{3c^3\hbar}{4\omega^3 \sum |\langle ^1A_{1g}|e\vec{r}|^3E_{1g}^{-\prime}\rangle|^2} ,$$

wobei

$$\langle ^1A_{1g}|e\vec{r}|^3E_{1g}^{-\prime}\rangle = \langle ^1A_{1g}|e\vec{r}|^1E_{1g}^{-}\rangle \frac{\langle ^1E_{1g}^{-}|H_1|^3E_{1g}^{-}\rangle}{(\Delta^3E_{1g}^{-} - \Delta^1E_{1g}^{-})} .$$

Die Lebensdauer für den Übergang $|^3E_{1g}^{-\prime}\rangle \rightarrow |^1A_{1g}\rangle$ ist also etwa um den Faktor $|\zeta_0/(\Delta^3E_{1g}^{-} - \Delta^1E_{1g}^{-})|^{-2} \approx 10^2$ größer als für den Übergang zwischen den Singulettzuständen $|^1E_{1g}^{-}\rangle \rightarrow |^1A_{1g}\rangle$ ($\zeta_0 = 368$ cm$^{-1}$ für $Fe^+$ und $(\Delta^1E_{1g}^{-} - \Delta^3E_{1g}^{-}) = 3\,700$ cm$^{-1}$). Wir schließen daraus, daß die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes nicht kürzer als $10^{-6}$ sec sein kann, selbst wenn elektrische Dipolstrahlungsübergänge als erlaubt angesehen werden. Ein Vergleich mit der von uns gefundenen Übergangsfrequenz von $\nu = 1{,}6$ GHz bei 10 000 Gauß Feldstärke (Tab. 13: $\delta = 500$ cm$^{-1}$) zeigt, daß die Lebensdauer für einen ESR-Übergang noch groß genug ist: $\tau \gg 1/\nu$ .

Die von Scott und Becker[55] beobachtete Abklingzeit der Phosphoreszenz von 2 sec wäre nach unserem Ergebnis nur möglich, wenn Übergänge aufgrund elektrischer Dipolstrahlung streng verboten sind. Die Lebensdauer für magnetische Dipolstrahlungsübergänge beträgt etwa $10^{-2}$ sec. Wie oben gezeigt wurde, entspricht das Spin-Verbot einer Verlängerung der Lebensdauer um den Faktor $10^2$. Damit würde man tatsächlich eine Abklingzeit in der Größenordnung von 1 sec erhalten. Ein stren-

ges Verbot für Übergänge durch elektrische Dipolstrahlung ist jedoch wegen der Schwingungen des Moleküls sicher ausgeschlossen. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die bei Übergangsmetall-Komplexen gemessenen Abklingzeiten von phosphoreszierenden Zuständen meistens in der Größenordnung von $10^{-3}$ sec bis höchstens $10^{-1}$ sec liegen. Keine Übereinstimmung besteht auch zwischen der von Scott und Becker [56] angegebenen Lage der angeregten Triplettzustände $T_1$, $T_2$ und $T_3$ bei 14 100 $cm^{-1}$, 16 100 $cm^{-1}$ und 18 500 $cm^{-1}$ und den von uns berechneten Anregungsenergien von 18 300 $cm^{-1}$, 20 400 $cm^{-1}$ und 22 200 $cm^{-1}$. Die von Smith und Meyer [57] beobachtete Phosphoreszenz, deren Maximum bei 20 000 $cm^{-1}$ bzw. 21 500 $cm^{-1}$ (bei Einlagerung des Ferrocens in Methan bzw. Argon) auftrat, entspricht schon weitaus besser der von uns berechneten Anregungsenergie des tiefsten Triplettzustandes. Dies trifft auch für die von Müller-Goldegg und Voitländer [13] durchgeführten Phosphoreszenzmessungen an Ferrocen zu: sie fanden eine schwache Phosphoreszenz mit einem Maximum bei 21 000 $cm^{-1}$. Die von Schandry und Voitländer [58] unternommenen Versuche, den tiefsten Triplettzustand mit einem Neodym-Laser direkt anzuregen, führten leider zu keinem Erfolg, obwohl die eingestrahlte Wellenlänge von 5 320 Å ($\hat{=}$ 18 800 $cm^{-1}$) ziemlich gut mit der von uns berechneten Anregungsenergie von 18 300 $cm^{-1}$ übereinstimmt. Möglicherweise erklärt sich dies aus der Tatsache, daß der Grundzustand und die angeregten Zustände zu verschiedenen Elektronenkonfigurationen gehören. Über das Franck-Condon-Prinzip führt das bekanntlich zu einer Stokesverschiebung der Phosphoreszenzemission zu größeren Wellenlängen [63]. Zugleich findet die Absorption (direkte Anregung) bei kürzeren Wellenlängen statt. Daraus könnten wir schließen, daß die direkte Anregung des tiefsten Triplettzustandes von Schandry und Voitländer [58] mit einer zu großen Wellenlänge durchgeführt wurde.

Zum Abschluß sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, die Lebensdauer des tiefsten angeregten Triplettzustandes aus dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten des Absorptionsspektrums von Ferrocen [53] für d-d Übergänge und den von McGlynn et al. angegebenen Formeln abzuschätzen. Wir erhalten damit eine Abklingzeit von $\tau \approx 10^{-3}$ sec.

## VI. Cobaltocen

Das bei Cobaltocen gemessene effektive magnetische Moment $\mu = 1.76\,\beta$ [49] weicht nur wenig von dem Wert $\mu = 1.73\,\beta$ für ein ungepaartes Elektron ab. Da das Molekülorbital $e_{1g}$ (i=18 in Tab. 5) nach dem Ergebnis der MO-Rechnung das höchste besetzte Orbital ist, nehmen wir die Konfiguration $^2E_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g})^1)$ als Konfiguration des Grundzustandes an. Dieser Grundzustand ist zweifach bahnentartet und zweifach spinentartet. Zur Darstellung verwenden wir folgende Basisfunktionen:

$$(28)\qquad |1\rangle = |e_1\, e_{-1}\, \bar{e}_1\, \bar{e}_{-1}\, a_1\, \bar{a}_1\, e_1| \quad , \quad |2\rangle \hat{=} |e_1\, e_{-1}\, \bar{e}_1\, \bar{e}_{-1}\, a_1\, \bar{a}_1\, \bar{e}_1|,$$

$$|3\rangle = |e_1\, e_{-1}\, \bar{e}_1\, \bar{e}_{-1}\, a_1\, \bar{a}_1\, e_{-1}| \quad , \quad |4\rangle = |e_1\, e_{-1}\, \bar{e}_1\, \bar{e}_{-1}\, a_1\, \bar{a}_1\, \bar{e}_{-1}|.$$

Die Entartung des Grundzustandes kann, wie bei Chromocen, durch Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt aufgehoben werden. Dazu berechnen wir wieder die Matrixelemente von $H'+H''$ innerhalb der Basisfunktionen (28), wobei $H'$ der Operator der rhombischen Verzerrung und $H''$ der Operator der Spin-Bahn-Kopplung (vgl. Gl. (1) in Kap. III) ist. Da $H'$ mit dem Spinoperator $S_z$ vertauschbar ist, zerfällt die Matrix von $H'$ in der Darstellung der Basis (28) in zwei gleiche Untermatrizen. Die rhombische Verzerrung $H'$ des Moleküls führt also zu einer Aufspaltung des Grundzustandes in zwei Kramers-Dubletts mit den Energien $-\delta$ und $+\delta$:

$$(29)\qquad E = -\delta: \quad \begin{cases} |\hat{1}\rangle = \cos\gamma\,|1\rangle + \sin\gamma\,|3\rangle \\ |\hat{2}\rangle = \cos\gamma\,|2\rangle + \sin\gamma\,|4\rangle \end{cases}$$

$$E = +\delta: \quad \begin{cases} |\hat{3}\rangle = -\sin\gamma\,|1\rangle + \cos\gamma\,|3\rangle \\ |\hat{4}\rangle = -\sin\gamma\,|2\rangle + \cos\gamma\,|4\rangle \end{cases}.$$

In der Darstellung der neuen Basisfunktionen (29) ist die Matrix von H' eine Diagonalmatrix. Der Winkel $\varphi$ bleibt undefiniert (vgl. Kap. V). Wir bilden mit den neuen Basisfunktionen in (29) die Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung H'' und erhalten aus den Eigenvektoren und Eigenwerten der gesamten Matrix H'+H'' die Aufspaltung der Energieniveaus und die entsprechenden Wellenfunktionen:

$$(30)\quad E = -\sqrt{\delta^2+F^2}\ :\ \begin{cases} |t_1\rangle = \cos\varphi\,|\hat{1}\rangle + i\sin\varphi\,|\hat{3}\rangle \\ |t_2\rangle = \cos\varphi\,|\hat{2}\rangle - i\sin\varphi\,|\hat{4}\rangle \end{cases}$$

$$E = +\sqrt{\delta^2+F^2}\quad \begin{cases} |t_3\rangle = \sin\varphi\,|\hat{1}\rangle + \cos\varphi\,|\hat{3}\rangle \\ |t_4\rangle = -i\sin\varphi\,|\hat{2}\rangle + \cos\varphi\,|\hat{4}\rangle . \end{cases}$$

Dabei sind $\varphi$ und F definiert durch

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{x} - \sqrt{1+\frac{1}{x^2}}\quad , x = \frac{F}{\delta}\ ,$$
$$F = \frac{1}{2}\beta_0 C_1^2 .$$

$\varphi$ kann Werte zwischen $0^\circ$ und $-45^\circ$ annehmen. Durch Anwendung des Operators der Zeitumkehr kann man leicht nachweisen, daß die Zustände $|t_1\rangle$ und $|t_2\rangle$ bzw. $|t_3\rangle$ und $|t_4\rangle$ je ein Kramers-Dublett bilden (Abb. 6).

Wir betrachten das tiefstgelegene Kramers-Dublett $|t_1\rangle, |t_2\rangle$ mit der Energie $-\sqrt{\delta^2+F^2}$. Da die Anregungsenergie zum nächst höheren Niveau $|t_3\rangle, |t_4\rangle$ $2\sqrt{\delta^2+F^2}$ beträgt und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $Co^+$ bei 456 $cm^{-1}$*) liegt, ist ein ESR-Übergang zum nächst höheren Kramers-Dublett $|t_3\rangle, |t_4\rangle$ ausgeschlossen. Wir beschreiben die Aufspaltung des Dubletts in einem äußeren Magnetfeld durch einen Spin-Hamiltonoperator mit dem effektiven Spin S'=1/2 und erhalten für die g-Faktoren folgende Ausdrücke:

---

*) Lit. 42. Für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante verwenden wir d. We der $d^n$-Konfiguration des monopositiven Metall-Kations.

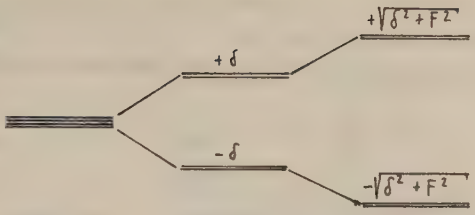



Abb. 6: Aufspaltung des $^2E_{1g}$-Grundzustandes von Cobaltocen

$$(31)\qquad g_{\parallel} = 2\langle t_1 | \sum_i (\ell_z(i) + g_0 s_z(i)) | t_1 \rangle = g_0 - 2\cdot\frac{k_1 \cdot x}{\sqrt{1+x^2}}$$

$$g_{\perp} = 2\langle t_1 | \sum_i (\ell_x(i) + g_0 s_x(i)) | t_2 \rangle = g_0 \frac{1}{\sqrt{1+x^2}}$$

$$x = \frac{F}{\delta}\ , \qquad F = \frac{1}{2} c_1^2 \zeta_0\ , \qquad k_1 = c_1^2\ .$$

Der Koeffizient $c_1$ in (31) ist der Koeffizient der 3d-Orbitale in den Molekülorbitalen $e_{1g}$ (i=18 in Tab. 5). Das Auftreten dieses Koeffizienten in (31) entspricht wiederum der Tatsache, daß wir auch hier bei der Berechnung der Matrixelemente des Operators der Spin-Bahn-Kopplung und des Operators der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld nur die Einzentrenintegrale des Zentralatoms berücksichtigt haben (vgl. Kap. III).

Weist das Magnetfeld in die Richtung der z-Achse des Moleküls, so erhalten wir für die relative Übergangswahrscheinlichkeit $B_{\parallel}$ für einen Quantenübergang zwischen den Zuständen $|t_1\rangle$ und $|t_2\rangle$ in $\sigma$-Polarisation des HF-Magnetfeldes $h_1$:

$$B_{\parallel} = |\langle t_1 | \sum_i (\vec{\ell}_i + g_0 \vec{s}_i)\, \vec{h}_1 | t_2 \rangle|^2 = \frac{1}{4} g_{\perp}^2\ .$$

$\vec{h}_1$ ist der Einheitsvektor in der Richtung des HF-Magnetfeldes und hat die Komponenten:

$$\vec{h}_1 = (\cos\theta\ ,\ \sin\theta\ ,\ 0)\ .$$

Steht die Richtung des Magnetfeldes senkrecht zur z-Achse, z.B. parallel zur x-Achse, dann findet eine Aufspaltung des tiefsten Kramers-Dubletts in die Wellenfunktionen

$$|s_{1/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|t_1\rangle + |t_2\rangle\right)$$

$$|s_{-1/2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|t_1\rangle - |t_2\rangle\right)$$

statt. Diese Wellenfunktionen sind Eigenfunktionen des effektiven Spinoperators $S_x'$. Die Übergangswahrscheinlichkeit $B_\perp$ für $\sigma$-Polarisation ist dann gegeben durch

$$B_\perp = |\langle s_{1/2}| \sum_i (\vec{l}_i + g_0 \vec{s}_i)\vec{h}_1 \; |s_{-1/2}\rangle|^2 = \frac{1}{4} g_\perp^2 \cos^2\theta + \frac{1}{4} g_\parallel^2 \sin^2\theta .$$

mit $\mathbf{h}_1$ als Einheitsvektor in der Richtung des HF-Magnetfeldes:

$$\vec{h}_1 = (0, \cos\theta, \sin\theta).$$

Wegen des Verschwindens der Matrixelemente

$$\langle t_1| \sum_i (l_z(i) + g_0 s_z(i))|t_2\rangle = 0$$

$$\langle s_{1/2}| \sum_i (l_x(i) + g_0 s_x(i))|s_{-1/2}\rangle = 0$$

ist für die Fälle H∥z und H⊥z kein ESR-Übergang in $\pi$-Polarisation des HF-Magnetfeldes möglich.

Berechnet man die g-Faktoren nach den Formeln in (31) für verschiedene Werte von x, so erhält man die in Tabelle 14 angegebenen Resultate. Dabei wurde für die Spin-Bahn-Kopplungskonstante der Wert $\zeta_0 = 456\ cm^{-1}$ für $Co^+$ verwendet und der Wert für $c_1 = 0.935$ der Tabelle 5 (i=18) entnommen. Angegeben sind in Tabelle 14 auch die Werte für die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung $\delta$ und das effektive magnetische Moment.

Tab. 14: Cobaltocen, ( $\delta$ in $cm^{-1}$ )

| x | $\delta$ | $g_{\parallel}$ | $g_{\perp}$ | $\mu_{eff}(\beta)$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.1 | 1990 | 1.83 | 2.00 | 1.68 |
| 0.2 | 995 | 1.66 | 1.96 | 1.62 |
| 0.3 | 663 | 1.50 | 1.83 | 1.50 |

Für das tiefste Kramers-Dublett können wir nach einer Formel von Griffith [42] folgende Ausdrücke für die Hyperfein-Kopplungskonstanten herleiten:

(32) $$A_{\parallel} = 2\cdot\langle t_1|P(\sum_i \ell_z(i) - \kappa\sum_i s_z(i) + \tfrac{4}{7}\sum_i a_z(i)||t_1\rangle = -\kappa\cdot P + A_{4s}\rho_{4s} + \tfrac{2}{7}Pc_1^2 + P(g_{\parallel}-g_0)$$

$$A_{\perp} = \langle t_1|P(\sum_i \ell_+(i) - \kappa\sum_i s_+(i) + \tfrac{4}{7}\sum_i a_+(i)|t_2\rangle = -\kappa\cdot P + A_{4s}\rho_{4s} - \tfrac{4}{7}Pc_1^2\frac{1}{\sqrt{1+x^2}} + P(g_{\perp}-g_0$$

Wie bei Manganocen (vgl. Kap. III) ist $P = 2\gamma_N\beta_0\beta_N$ und $\kappa$ eine dimensionslose Konstante. $A_{4s}\rho_{4s}$ ist der Beitrag, der von einem ungepaarten Elektron im 4s-Orbital des Zentralatoms mit der Dichte $\rho_{4s}$ herrührt. Dieser Beitrag verschwindet, da das Molekülorbital $a_{1g}$ (i=19 in Tab. 5), das als einziges Molekülorbital aus Symmetriegründen eine Beimischung des 4s-Orbitals haben kann, mit zwei gepaarten Elektronen besetzt ist. Dies folgt aus der von uns angenommenen Konfiguration $^2E_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g})^1)$ des Grundzustandes. Durch den Term $-\kappa P$ wird die Polarisation der inneren 1s-, 2s- und 3s-Elektronen (bei neutralen Atomen auch der 4s-Elektronen) durch ungepaarte 3d-Elektronen berücksichtigt. Wir verwenden zur Berechnung von $-\kappa P$ die von Abragam et al. [43] angegebenen experimentellen Werte $\kappa = 0.32$, $P = 220.10^{-4}$ $cm^{-1}$ für das $Co^{++}$-Ion, $\kappa = 0.23$, $P = 220.10^{-4}$ $cm^{-1}$ für das neutrale Cobaltatom und die Werte $\kappa = 0.23$, $P = 350.10^{-4}$ $cm^{-1}$, die für das Cobalt-Phthalocyanin gefunden wurden [59]. Die Parameter der Hyperfeinstruktur sind für verschiedene Werte von x berechnet worden. Die Ergebnisse sind

Tab. 15: Hyperfein-Konstanten von Cobaltocen, (in MHz)

| x | $\kappa$, P (*) | $A_{\parallel}$ | $A_{\perp}$ |
|---|---|---|---|
| 0.1 | Ion | -157 | -289 |
| 0.1 | Atom | - 97 | -229 |
| 0.1 | Phthal. | -154 | -364 |
| 0.2 | Ion | -272 | -317 |
| 0.2 | Atom | -212 | -257 |
| 0.2 | Phthal. | -338 | -411 |
| 0.3 | Ion | -387 | -394 |
| 0.3 | Atom | -318 | -334 |
| 0.3 | Phthal. | -506 | -531 |

(*): Ion: $\kappa$=0.32 , P=220.$10^{-4}$ $cm^{-1}$
Atom: $\kappa$=0.23 , P=220.$10^{-4}$ $cm^{-1}$
Co-Phthalocyanin: $\kappa$=0.23 , P=350.$10^{-4}$ $cm^{-1}$

in Tabelle 15 angegeben.

Interessant ist ein Vergleich der in den Tabellen 14 und 15 angegebenen Resultate mit den experimentellen Werten, die aus den von Nußbaum und Voitländer [11] durchgeführten ESR-Messungen an Cobaltocen gewonnen wurden. Ein durch Cosublimation mit Ferrocen hergestellter Einkristall ergab in $\sigma$-Polarisation bei $4^{\circ}$K im X-Band ein Spektrum. Der Kristall war so in den Resonanzraum eingelegt, daß der Winkel $\theta$ zwischen der Symmetrieachse der einen Molekülart in der Elementarzelle und dem statischen Feld H durch Drehen des Resonanzraumes von $0^{\circ}$ auf $90^{\circ}$ variiert werden konnte. Vermutlich ist der Kristall bei der Abkühlung jedoch teilweise zerbrochen und hat dadurch seine Lage verändert [11]. Infolge der Unsicherheit in der Kristallorientierung wurde unter den gegensätzlichen Annahmen $\theta = 0^{\circ}$ und $\theta = 90^{\circ}$ analysiert. Die beiden möglichen Resultate der ESR-Messung lauten dann:

(33) für $\theta = 0^\circ$: $g_\parallel = 1.67$ $g_\perp = 1.74$

$|A_\parallel| = 274$ MHz $|A_\perp| = 384$ MHz

für $\theta = 90^\circ$: $g_\parallel = 1.74$ $g_\perp = 1.67$

$|A_\parallel| = 469$ MHz $|A_\perp| = 274$ MHz .

Wie aus den Ergebnissen in den Tabellen 14 und 15 zu ersehen ist, gilt für die berechneten Werte der g-Faktoren und der Hyperfein-Konstanten stets die Beziehung:

$$g_\parallel < g_\perp \quad , \quad |A_\parallel| < |A_\perp| .$$

Diese Beziehung ist in (33) nur für den Fall $\theta = 0^\circ$ gültig. Der Fall $\theta = 90^\circ$ scheidet damit aus. Die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten der g-Faktoren finden wir für x=0.2:

| | | |
|---|---|---|
| Theorie: | $g_\parallel = 1.66$ | $g_\perp = 1.96$ |
| Experiment: | $g_\parallel = 1.67$ | $g_\perp = 1.74$ |

Dies gilt auch für die berechneten und gemessenen Werte der Hyperfein-Konstanten. Auch hier ist die Übereinstimmung für x=0.2 noch am besten. Mit den Werten $\kappa = 0.32$, $P = 220 \cdot 10^{-4}$ cm$^{-1}$ des Co-Ions $^{34}$ erhalten wir:

| | | |
|---|---|---|
| Theorie: | $A_\parallel = -272$ MHz | $A_\perp = -317$ MHz |
| Experiment: | $\|A_\parallel\| = 274$ MHz | $\|A_\perp\| = 384$ MHz , |

Der Wert x=0.2 entspricht einer sehr großen Aufspaltung $\delta$ durch den Jahn-Teller-Effekt: $\delta = 995$ cm$^{-1}$. Damit wird auch verständlich, weshalb das effektive magnetische Moment von Cobaltocen trotz der Bahnentartung des Grundzustandes $^2E_{1g}((e_{2g})^4 (a_{1g})^2 (e_{1g})^1)$ nur wenig vom Nur-Spinwert für ein ungepaartes Elektron abweicht. Das für x=0.2 nach der Formel

(34) $$\mu_{eff} = \left\{ \frac{1}{3} \left( g_{\parallel}^2 + 2 g_{\perp}^2 \right) S(S+1) \right\}^{1/2}$$

berechnete effektive magnetische Moment $\mu = 1.62 \beta$ liegt bereits außerhalb der Meßgenauigkeit des experimentellen Wertes: $\mu_{eff} = 1.76 \pm 0.07 \beta$ [49]. Setzt man in (34) die experimentellen Werte der g-Faktoren (Gl. (33): $\theta = 0^{\circ}$) ein, dann wird die Abweichung allerdings noch größer: $\mu_{exp} = 1.46 \beta$. Man sieht daraus, daß man umgekehrt aus dem bekannten Wert des effektiven magnetischen Moments und den Formeln für die g-Faktoren (Gl. (14) für Chromocen und Gl. (31) für Cobaltocen) die durch den Jahn-Teller-Effekt bewirkte Aufspaltung $\delta$ nur sehr ungenau abschätzen kann.

Die von Shustorovich und Dyatkina [2] aufgrund von MO-Rechnungen vorausgesagte Konfiguration des Grundzustandes $^2A_{1g}((a_{1g})^2(e_{2g})^4(a_{1g}^*)^1)$, in der $a_{1g}^*$ ein Molekülorbital mit überwiegendem 4s-Metallcharakter ist, kann wegen der Größenordnung der gemessenen Hyperfein-Konstanten ausgeschlossen werden. Denn ein ungepaartes Elektron in einem 4s-Metallorbital von Cobalt würde einer Hyperfein-Konstanten von 4 800 MHz entsprechen. Beobachtet wurde aber nur ein Wert in der Größenordnung von etwa 300 MHz. Dahl und Ballhausen [3] nahmen als Grundzustand die Konfiguration $^2E_{2u}((a_{1g})^2(e_{2g})^4(e_{2u})^1)$ an. Das Molekülorbital $e_{2u}$ ist ein Ligandenorbital, dem aus Symmetriegründen keine Metallorbitale beigemischt werden können. Ein ungepaartes Elektron in diesem Ligandenorbital würde aber nur zu einer sehr kleinen Hyperfein-Konstanten am Cobaltocen führen. Die von uns angenommene Konfiguration des Grundzustandes $^2E_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g})^1)$ entspricht den Resultaten der ESR-Messungen und konnte durch die erweiterte Hückelrechnung vorausgesagt werden.

Wir haben uns bei der Berechnung der g-Faktoren auf die Konfiguration des Grundzustandes $^2E_{1g}((e_{2g})^4(a_{1g})^2(e_{1g})^1)$ beschränkt. Durch die Operatoren $H'$ und $H''$ können dem Grundzustand angeregte Zustände beigemischt werden. Angeregte Zustände entstehen durch die Anregung eines Elektrons aus den

Orbitalen $e_{2g}$ und $a_{1g}$ in das Orbital $e_{1g}$. Aus den Ergebnissen der MO-Rechnung (Tab. 5) ist zu sehen, daß die Anregungsenergien bei $\epsilon(e_{1g}) - \epsilon(e_{2g}) = 16\ 000\ cm^{-1}$ liegen. Wegen der hohen Anregungsenergie dürfen wir diese Zustände im Rahmen der hier möglichen Genauigkeit bei der Berechnung der g-Faktoren vernachlässigen.

Bei den ESR-Messungen an Cobaltocen wurden Magnetfelder mit einer Feldstärke von etwa 4 000 Gauß verwendet [11]. Diese Feldstärke reicht noch nicht für einen vollständigen Paschen-Back-Effekt aus. Man beobachtet daher auch keine exakte Äquidistanz der Hyperfeinstrukturlinien [64]. Andererseits ist es bei dieser Feldstärke aber auch nicht möglich, aus der Abweichung von der Äquidistanz auf die Größenordnung der Quadrupolwechselwirkung zu schließen [64]. (Würde man dennoch vollständige Entkopplung von Kern- und Elektronenspin annehmen (Paschen-Back-Effekt), so entspräche die beobachtete Abweichung einer Quadrupol-Kopplungskonstante von etwa 90 MHz. Eine Quadrupol-Wechselwirkung in dieser Größenordnung könnte gegenüber einer Hyperfein-Wechselwirkung von etwa 300 MHz gerade noch als Störung betrachtet werden. Bei einem Quadrupolmoment von $Q_{Co}$=0.433 barn für Cobalt [65] entspricht die Quadrupol-Konstante von 90 MHz einem Feldgradienten von 0.88 a.E.. Der Feldgradient des Cobaltocenium-Kations $Co(C_5H_5)_2^+$ lag bei 1.67 a.E. [65]. Daß die Quadrupolwechselwirkung vernachlässigt werden kann, schließen wir auch aus dem Fehlen von zusätzlichen Übergängen im ESR-Spektrum von Cobaltocen für $\theta \neq 0^o$ und $90^o$. Diese speziellen Übergänge sind nur dann meßbar, wenn die Quadrupol-Konstante nicht mehr klein gegen die Hyperfein-Konstante ist [64]).

## VII. Zusammenfassung

Die berechneten g-Faktoren von Manganocen sind nahezu isotrop und stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Die Spinentartung des Grundzustandes $^6A_{1g}$ kann weder durch Spin-Bahn-Kopplung noch durch das Ligandenfeld allein aufgehoben werden. Erst das Zusammenwirken beider Störungen führt in höherer Ordnung einer Störungsrechnung zu einer Nullfeldaufspaltung [60]. Die Spin-Spin-Kopplung liefert nur einen geringen Beitrag zur Nullfeldaufspaltung. Durch den von uns berechneten Wert $D=-0.24\ cm^{-1}$ kann erklärt werden, weshalb im X-Band nur ein ESR-Übergang von Manganocen beobachtet wurde, obwohl der Grundzustand dieser Verbindung ein Sextettzustand ist. Robertson und McConnell [1] und Pryce [61] nahmen an, daß sich die Nullfeldaufspaltung von Manganocen aus zwei miteinander konkurrierenden Anteilen zusammensetzt: $|D_{LS}| \approx 0.1\ cm^{-1}$ und $|D_{SS}| \approx 0.1\ cm^{-1}$. Da beide Beiträge verschiedenes Vorzeichen haben [61], sollten sie sich gegenseitig fast aufheben. Es wurde demnach ein Wert der Nullfeldaufspaltung D in der Größenordnung von $|D| = 0.01\ cm^{-1}$ erwartet [1]. Diese Vermutung wird durch unser Ergebnis nicht bestätigt. Denn den überwiegenden Beitrag zur Nullfeldaufspaltung liefert nach unseren Berechnungen die Spin-Bahn-Kopplung. Der Beitrag der Spin-Spin-Kopplung liegt bei etwa 5%. Die von Han, Das und Rettig [62] durchgeführte Berechnung an Hämin führt zu ähnlichen Resultaten: den überwiegenden Beitrag zur Nullfeldaufspaltung des $^6A_{1g}$-Grundzustandes von Hämin liefert die Spin-Bahn-Kopplung. Die Spin-Spin-Kopplung ist an der gesamten Nullfeldaufspaltung nur mit etwa 1% beteiligt. Das Überwiegen des Spin-Bahn-Beitrags bei Manganocen und Hämin hat seine Ursache in der großen Spin-Bahn-Kopplungskonstante der Übergangsmetalle Mangan und Eisen und der relativ kleinen Anregungsenergien (im Vergleich zu organischen Verbindungen) der tiefsten angeregten Zustände, die aufgrund

der Spin-Bahn-Kopplung dem Grundzustand beigemischt werden. Der geringe Beitrag der Spin-Spin-Kopplung erklärt sich aus der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung von fünf ungepaarten Elektronen in der d-Schale. Erst das Ligandenfeld polarisiert diese Ladungsverteilung und verursacht dadurch eine Nullfeldaufspaltung.

Durch Spin-Bahn-Kopplung und durch eine rhombische Verzerrung der achsialen Symmetrie des Moleküls gemäß dem Jahn-Teller-Effekt wird der bahnentartete Grundzustand von Chromocen in zwei Kramers-Dubletts und zwei Kramers-Singuletts aufgespaltet. Die berechneten g-Faktoren sind stark anisotrop. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Aufspaltung des tiefsten Kramers-Dubletts zeigt, unter welchen Bedingungen ein ESR-Übergang zu erwarten ist. Untersuchungen in dieser Richtung werden zur Zeit in diesem Institut durchgeführt.

Der tiefste angeregte Triplettzustand von Ferrocen ist ebenfalls bahnentartet. Die Untersuchung der Aufspaltung dieses Zustandes durch Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt gestaltet sich daher wie im Falle des Grundzustandes von Chromocen. Es wurde gezeigt, daß sich aus der begrenzten Lebensdauer des angeregten Triplettzustandes keine zusätzlichen Schwierigkeiten für die Beobachtbarkeit eines ESR-Signals ergeben.

Cobaltocen hat einen bahnentarteten Dublettzustand als Grundzustand. Spin-Bahn-Kopplung und Jahn-Teller-Effekt bewirken eine Aufspaltung des Grundzustandes in zwei Kramers-Dubletts. Eine Berechnung der g-Faktoren und der Hyperfein-Konstanten gab Aufschluß über die Kristallorientierung, bei der die ESR-Messung an Cobaltocen durchgeführt wurde.

Die durch MO-Rechnung vorausgesagte Reihenfolge der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Niveaus ist bei Chromocen, Manganocen, Ferrocen und Cobaltocen gleich: $e_{1g} \leq a_{1g} < e''_{2g}$. Dieselbe Reihenfolge und der überwiegende 3d-Metallcharakter dieser Orbitale wurde auch für Vanadocen und Nickelocen gefun-

den [7].Manganocen unterscheidet sich jedoch deutlich von diesen Verbindungen durch den Wert des Kovalenzfaktors: k=0.96.Durch Vergleich mit den von Prins et al. [8] angegebenen Werten k=0.7 für Vanadocen,k=0.5 für Ferrocen und k=0.6 für Nickelocen kann man schließen,daß Manganocen weniger kovalent gebunden ist als diese Verbindungen.Dafür sprechen auch chemische Befunde und physikalische Messungen (Ultrarotspektrum,Massenspektrometrie,Suszeptibilitäts- sowie Leitfähigkeitsmessungen) [46].

## Literaturverzeichnis


1. R.E. Robertson, H.M. McConnell, J. Phys. Chem. 64, 70 (1960)
2. E.M. Shustorovich, M.E. Dyatkina, Dokl. Akad. Nauk SSSR 128, 1234 (1959); 131, 113 (1960); 133, 141 (1960); J. Struct. Chem. SSSR 1,98 (1960); 2, 40 (1961); 3, 328 (1962)
3. J.P. Dahl, C.J. Ballhausen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. 33, No. 5 (1961)
4. R.D. Fischer, Theoret. Chim. Acta 1, 418 (1963)
5. A.T. Armstrong, D.G. Carroll, S.P. McGlynn, J. Chem. Phys. 47, 1104 (1967)
6. M.F. Rettig, R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 91, 1361 (1969); 3432 (1969)
7. J.H. Schachtschneider, R. Prins, P. Ros, Inorg. Chim. Acta 1, 462 (1967)
8. R. Prins, J.D.W. van Voorst, J. Chem. Phys. 49, 4665 (1968)
9. R. Prins, J. Chem. Phys. 50, 4804 (1969)
10. J. Voitländer, E. Schimitschek, Z. Elektrochem. 61, 941 (1957)
11. M. Nußbaum, J. Voitländer, Z. Naturforsch. 20a, 1411 (1965); 20a, 1417 (1965)
12. E. Lutze, Z. Phys. Chemie 8, 32 (1956)
13. A. Müller-Goldegg, J. Voitländer, Z. Naturforsch. 23a, 1236 (1968)
14. R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
15. M. Wolfsberg, L. Helmholz, J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)
16. J.W. Richardson, W.C. Nieuwpoort, R.R. Powel, W.F. Edgell, J. Chem. Phys. 36, 1057 (1962)
    J.W. Richardson, W.C. Nieuwpoort, R.R. Powel, J. Chem. Phys. 38, 796 (1963)
17. E. Clementi, D.L. Raimondi, J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
18. H. Basch, A. Viste, H.B. Gray, J. Chem. Phys. 44, 10 (1966)
19. J. Hinze, H.W. Jaffé, J. Am. Chem. Soc. 84, 540 (1962)
20. A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeldt, Selected Topics in Structure Chemistry, Universitetsforlaget, Oslo 1967

21. E. Weiss, E.O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem. 284, 69 (1956)
22. E.O. Fischer, W. Pfab, Z. Naturforsch. 7b, 377 (1952)
23. W. Pfab, E.O. Fischer, Z. Anorg. Allg. Chem. 274, 316 (1953)
24. P.O. Löwdin, J. Chem. Phys. 19, 1570 (1951)
25. R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955)
26. E.O. Fischer, H. Leipfinger, Z. Naturforsch. 10b, 353 (1955)
27. J.S. Griffith, Mol. Phys. 3, 79 (1960)
28. J.H. van Vleck, Rev. Mod. Phys. 23, 213 (1951)
29. G.F. Koster, H. Statz, Phys. Rev. 113, 445 (1959)
30. F.A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory, John Wiley and Sons, New York 1963
31. C.K. Jörgensen, Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press, London 1962
32. B.N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, John Wiley and Sons, New York 1966
33. L.P. Dave, Thesis, Imperial College, London 1959
34. D.A. Levy, Thesis, Cambridge 1960
35. J. Bjerrum, C.J. Ballhausen, C.K. Jörgensen, Acta Chem. Scand. 8, 1275 (1954)
36. J.W. Stout, J. Chem. Phys. 31, 709 (1959)
37. H.L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967
38. R.M. Pitzer, C.W. Kern, W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 37, 267 (1962)
39. R. McWeeny, J. Chem. Phys. 34, 1065 (1961)
40. R.E. Watson, Phys. Rev. 118, 1036 (1960); 1934 (1960)
41. M. Blume, R.E. Watson, Proc. Roy. Soc. (London) A271, 565 (1963)
42. J.S. Griffith, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge University Press, London 1961
43. A. Abragam, J. Horowitz, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London) A230, 169 (1955)
44. A. van Heuvelen, M.D. Lundeen, H.G. Hamilton, M.D. Alexander, J. Chem. Phys. 50, 489 (1969)

45. J.H. van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
46. G. Wilkinson, Inorg. and Nuclear Chem. 2, 95 (1956)
47. G.E. Pake, Paramagnetic Resonance, W.A. Benjamin Inc., New York 1962
48. B.R. Mc Garvey, J. Phys. Chem. 61, 1232 (1957)
49. F. Engelmann, Z. Naturforsch. 8b, 775 (1953)
50. R. Prins, Mol. Phys. 19, 603 (1970)
51. K.H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik II, Springer-Verlag, Berlin 1970
52. A. Abragam, B. Bleany, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford 1970
53. R. Prins, Thesis, Amsterdam 1967
54. D.I. Blochinzew, Grundlagen der Quantenmechanik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main 1963
55. D.R. Scott, R.S. Becker, J. Chem. Phys. 35, 516 (1961)
56. D.R. Scott, R.S. Becker, J. Organometal. Chem. 4, 409 (1965)
57. J.J. Smith, B. Meyer, J. Chem. Phys. 48, 5436 (1968)
58. R. Schandry, J. Voitländer, Z. Naturforsch. 26a, 1772 (1971)
59. J.S. Griffith, Discussions Farad. Soc. 26, 81 (1958)
60. J.H. van Vleck, W.G. Penney, Phil. Mag. 17, 961 (1934)
61. M.H.L. Pryce, Suppl. Nuovo Cimento 6, 817 (1957)
62. P.S. Han, T.P. Das, M.F. Rettig, J. Chem. Phys. 56, 3861 (1972)
63. G.B. Porter, H.L. Schläfer, Ber. d. Bunsengesellschaft f. phys. Chem. 68, 316 (1964)
64. H. Kopfermann, Kernmomente, 2. Auflage, Frankfurt am Main 1956
65. B. Höfflinger, J. Voitländer, Z. Naturforsch. 18a, 1065 (1963); 18a, 1074 (1963); 18a, 1185 (1963)
66. S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State, Prentice-Hall, New Jersey 1969

Lebenslauf

| | |
|---|---|
| 4. November 1941 | Geburt in Regensburg (Bayern) |
| | Eltern: Josef Krieger |
| | Maria Krieger, geb. Straßberger |
| 1948 - 52 | Besuch der Volksschule Kreuzschule (Regensburg |
| 1952 | Übertritt an die Oberrealschule (Regensburg) |
| Juli 1961 | Abitur |
| WS 1961/62 | Studienbeginn an der Universität München, |
| | Physik |
| SS 1964 | Vordiplomprüfung in Physik |
| 1966 - 67 | Diplomarbeit bei |
| | Dr. J. Meister (Sektion Physik) |
| Juli 1968 | Diplomprüfung in Physik |
| Seit 1969 | Bearbeitung des vorliegenden Themas |
| | bei Prof. Dr. J. Voitländer |